
Hosted by Google

SAMMLUNG VIEWEG
TAGESFRAGEN AUS DEN GEBIETEN
DER NATURWISSENSCHAFTEN
UND DER TECHNIK

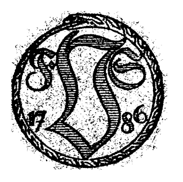
Heft 25

Grundlagen und Anwendungen der statistischen Mechanik

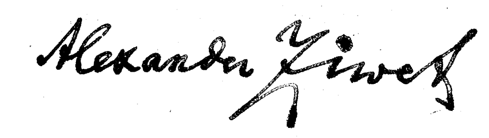
Von

Dr. A. Wassmuth

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage



FRIEDR. VIEWEG & SOHN AKT.-GES.
BRAUNSCHWEIG



Grundlagen und Anwendungen der statistischen Mechanik

Von

Dr. A. Wassmuth

o. Professor der theoretischen Physik an der Universität Graz

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage

Mit 4 Abbildungen

Motto:

Die Grundfrage der statistischen Mechanik ist: „Wie hängt der sichtbare Zustand mit den stets wechselnden, mikroskopischen Zuständen zusammen? – Es ist klar, daß diejenigen von ihnen die meiste Bedeutung für den sichtbaren Zustand besitzen, die am häufigsten vorkommen. (Hertz, Rep. 12, 469)



Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges.

Braunschweig 1922

Herausgeber dieses Heftes:
Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. Scheel, Berlin



Vorrede zur zweiten Auflage.

Wie schon in der ersten Auflage hervorgehoben, strebt die vorliegende im bescheidenen Gewande auftretende Schrift nichts anderes an, als den Weg zum Verständnis der elementaren Lehren der statistischen Mechanik zu erleichtern. Es wird ja die Wichtigkeit der statistischen Mechanik immer mehr erkannt, da man wohl einsieht, daß man fast durchweg Makrozustände beobachtet, die als Durchschnittswerte gewisser Mikrozustände auftreten. Nichtsdestoweniger hat das Studium der Ideen, welche beide Zustände verknüpfen, trotz der fundamentalen Schriften von Boltzmann, Gibbs, P. und T. Ehrenfest, Hertz und der Illustrationen von Ornstein und anderer Autoren noch immer nicht die wünschenswerte Verbreitung gefunden. Es sind auch nicht die rein mathematischen Schwierigkeiten, sondern vielmehr die neuartigen physikalischen Begriffe, die das Studium erschweren.

Die eigenen, sowie die an einer Reihe von Hörern gemachten Erfahrungen ließen den Unterzeichneten dazu gelangen, den Weg der Veranschaulichung obenan zu stellen. Durch Heranziehung spezieller Fälle wurde gezeigt, wie die inneren, stets wechselnden Bewegungen der Moleküle verbunden sind mit den äußeren, experimentell wahrnehmbaren Erscheinungen.

So wurden eine Reihe von Zustandsgleichungen verschiedenster Art aus einfachen Annahmen über die inneren Bewegungen abgeleitet. Es ergab sich ferner der Zusammenhang der Hauptsätze der Thermodynamik mit den Durchschnittsvorgängen im Innern. — Das Stefansche Strahlungsgesetz erschien

als Folgerung, sobald für die Berechnung der Gesamtenergie die Planck sche Formel mit herangezogen wurde. — Die spezifische Wärme fester Körper, die Vorgänge der Sublimation, der Wert der sogenannten chemischen Konstanten konnten im Sinne der Autoren dieser Untersuchungen betrachtet werden. Stets wurde das Hauptgewicht auf die Auseinandersetzung in Beispielen gelegt. Die hierzugehörigen mathematischen Entwicklungen sind einem Anhang entnommen, in welchem deren Begründung kurz angedeutet ist.

Für die Korrektur bin ich dem, durch seine Untersuchungen auf diesen Gebieten wohlbekannten Physiker Dr. A. Smekal in Wien zu großem Danke verpflichtet.

Dank zolle ich auch dem hiesigen Mittellaheim für die Zuweisung eines ruhigen Arbeitszimmers, wodurch die letzte Durchsicht der Arbeit wesentlich gefördert wurde.

Hofgastein, Ende Juni 1922.

Wassmuth.

Inhaltsverzeichnis.

1. Kap. Einleitung.

Ein System von n materiellen Punkten mit den Massen $m_1, m_2 \ldots m_n$, den rechtwinkligen Koordinaten (zur Zeit t) x_1, y_1, $z_1 \ldots z_n$ und den diesbezüglichen Geschwindigkeiten $\dot{x}_1$, $\dot{y}_1$, $\dot{z}_1 \ldots \dot{z}_n$ unterliege der Einwirkung von Kräften, von denen wir der Einfachheit halber voraussetzen wollen, daß sie ein Potential haben.

Sind noch die Anfangszustände (Anfangslagen und Anfangsgeschwindigkeiten) gegeben, so können wir im allgemeinen mit Hilfe der dynamischen Gleichungen die Bewegung der einzelnen Partikel verfolgen, kurz die Geschichte dieser materiellen Punkte geben.

Dies ist im wesentlichen die Aufgabe der gewöhnlichen Dynamik, wobei wir also dem gegebenen System durch eine Reihe seiner Phasen (Konfigurationen und Geschwindigkeiten) folgen.

Ein anderer Weg der Betrachtung liegt im folgenden: Wir denken uns das obige System von materiellen Punkten noch einmal, aber vom ersteren vollständig unabhängig gesetzt; auch sei das Potential die gleiche Funktion der einzelnen Koordinaten, nur der Anfangszustand, von dem aus dieses zweite System seine Bewegung beginnt, sei ein anderer als der des ersten Systems. So können wir uns ein drittes, viertes, fünftes ... Ntes System denken, so daß alle voneinander unabhängig sind, von verschiedenen Anfangszuständen ausgehen und Potentialen unterliegen, die in jedem System die gleiche Funktion der diesbezüglichen Koordinaten sind.

Jedes System hat im allgemeinen seine eigene Gesamtenergie ε, die sich nach der Regel: $\varepsilon = \varepsilon_q + \varepsilon_p$ aus der potentiellen Energie ε_q und der kinetischen ε_p aufbaut.

2. Kap. Systemmenge, Phase (Mikrozustand).

Wir haben also eine Menge von einer, wie wir gleich annehmen wollen, großen Anzahl N voneinander unabhängiger, mechanischer Systeme von analoger Beschaffenheit, die nur verschieden sind in der Phase, das heißt in ihrem durch Konfiguration und Geschwindigkeit bestimmten Zustande. Die einzelnen „Systeme" werden sich in einem bestimmten Augenblicke in sehr verschiedenen Phasen befinden.

Welches ist nun die Verteilung der Phasen für eine andere Zeit?

Wir können nun abzählen — und darin liegt das Statistische der Methode —, wie viele Systeme vorhanden sind, bei denen die Koordinaten und die Geschwindigkeiten zwischen gegebenen Grenzen liegen. Haben wir diese Zahl gefunden, so taucht sofort die Frage auf, ob und wann dieselbe im Laufe der Zeit konstant bleibt, das heißt wann ein stationäres Gleichgewicht stattfindet. In einem solchen Falle würden einige Systeme im Laufe der Zeit aus dieser Gruppe ausscheiden, andere würden in diese Gruppe eintreten, doch bliebe die Gesamtzahl der in der Gruppe befindlichen unverändert.

Um dieser Frage näher zu treten, wollen wir zuerst annehmen, daß die Koordinaten unserer Punkte nicht über alle Grenzen wachsen, d. h. stets endlich bleiben sollen. Nach einem von Poincaré und Zermelo herrührenden Satze muß dann ein solches System nach Verlauf einer endlichen Zeit einer schon einmal durchlaufenen Phase ungemein nahe kommen.

Wir wollen nun auch gleich statt der rechtwinkligen Koordinaten, um uns allgemeiner fassen zu können, generalisierte Koordinaten einführen.

Wir bezeichnen für unser System von n Freiheitsgraden die generalisierten Koordinaten mit $q_1 \ldots q_n$, die generalisierten Geschwindigkeiten mit $\dot{q}_1 \ldots \dot{q}_n$ und die durch die Gleichungen:

$$p_1 = \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial \dot{q}_1}, \quad p_2 = \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial \dot{q}_2} \text{ usw. } \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

wo ε_p die kinetische Energie des Systems darstellt, definierten Größen $p_1 \ldots p_n$ als generalisierte Impulse.

Wir wollen stets voraussetzen, daß das äußere Kraftfeld sich im Laufe der Zeit nicht ändere. Dann hängt die Energie ε nur von den Phasen q, p und nicht explizite von der Zeit t ab; dasselbe gilt dann auch von den Differentialquotienten von q und p nach der Zeit.

(Besteht — allgemeiner gedacht — das System aus $\mathfrak{N}$, untereinander gleichen, mehratomigen Molekülen von r Freiheitsgraden, so ist die Zahl der generellen Koordinaten q gleich $r . \mathfrak{N}$ und die Anzahl der Impulse ebenfalls: $r\mathfrak{N}$, also der Inbegriff aller Phasen: $r\mathfrak{N} + r\mathfrak{N} = 2r\mathfrak{N}$, welche Zahl nun an die Stelle von $2n$ tritt.)

3. Kap. Anzahl der Systeme.

Als die Zahl jener (vielen) Systeme, deren Phase zwischen den Grenzen:

$$q_1, q_2 \dots q_n, \quad p_1, p_2 \dots p_n$$

und

$$q_1 + dq_1, q_2 + dq_2 \dots q_n + dq_n,$$
$$p_1 + dp_1, p_2 + dp_2 \dots p_n + dp_n$$

liegt, kann ein Ausdruck von der Form:

$$\varrho . dq_1 . dq_2 \dots dq_n . dp_1 . dp_2 \dots dp_n \equiv \varrho . d\lambda$$

gelten, wobei ϱ im übertragenen Sinne die Dichte im Raumelement (von $2n$ Dimensionen):

$$d\lambda \equiv dq_1 dq_2 \dots dq_n . dp_1 dp_2 \dots dp_n$$

heißt und ϱ eine Funktion von

$$q_1, q_2 \dots q_n, \quad p_1, p_2 \dots p_n$$

und eventuell (explizite) der Zeit t ist.

Die $2n$ Größen $q_1 \dots q_n$, $p_1 \dots p_n$, welche den jeweiligen Zustand charakterisieren, der nach Gibbs[1]) Phase, nach Planck Mikrozustand genannt wird, denken wir uns abgebildet durch $2n$ kartesische Koordinaten eines Bildpunktes G (Phasenpunkt) in einem Γ-Raume von $2n$ Dimensionen (Phasenraum). Während sich das System gemäß den dynamischen Gleichungen bewegt, wandert sein Phasenbildpunkt G auf einer Bahn durch den Γ-Raum, bleibt aber stets auf der zugehörigen Energiefläche: $\varepsilon = const.$

[1]) Gibbs, Statistische Mechanik, deutsch von E. Zermelo. Leipzig 1905. — Planck, Vorlesungen über theoretische Physik 1908.

In einem solchen Raume sei $d\lambda$ eine Art Volumenelement und $\varrho . d\lambda$ die Zahl der Systeme in diesem Volumenelemente[1]).

Wir wollen nun beweisen, daß der Zustand schon dann ein stationärer wird, wenn die Dichte ϱ eine Funktion der gesamten Energie ε allein ist[2]), das heißt, daß bei einer Verteilung der Systeme nach der Regel:

$$\underline{\varrho = \text{Funktion } (\varepsilon)}$$

in einer gewissen Zeit ebensoviel Systeme aus der Gruppe $d\lambda$ ausscheiden, als in derselben Zeit hinzukommen.

Zu diesem Zwecke soll zuerst (unabhängig von der Frage des stationären Zustandes) gezeigt werden, daß, wenn sich $d\lambda$ auf die Zeit t und $d\lambda'$ auf die Zeit $t + dt$ beziehen, stets

$$\underline{d\lambda' = d\lambda} \text{ ist.}$$

4. Kap. Liouvilles Theorem.

Wir erinnern an die Hilfsmittel, um in einem mehrfachen Integrale statt der ursprünglichen Variablen neue einzuführen[3]); es tritt dann bekanntlich die Funktionaldeterminante als Faktor hinzu. So ist z. B., wenn wir einstweilen nur drei Variable x, y, z ins Auge fassen und statt dieser nun die Veränderlichen a, b, c einführen: der Differentialausdruck

$$dx\,dy\,dz = D . da\,db\,dc \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

wobei die Funktionaldeterminante D gegeben ist durch

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial a}, & \frac{\partial x}{\partial b}, & \frac{\partial x}{\partial c} \\ \frac{\partial y}{\partial a}, & \frac{\partial y}{\partial b}, & \frac{\partial y}{\partial c} \\ \frac{\partial z}{\partial a}, & \frac{\partial z}{\partial b}, & \frac{\partial z}{\partial c} \end{vmatrix} = \frac{\partial (x, y, z)}{\partial (a, b, c)}.$$

---

[1]) Zum Volumelement $d\lambda = dq_1 \ldots dp_n$ tragen die dem ersten System benachbarten bei; es sind das jene, bei denen eine Phase (z. B. $q_s + dq_s$) nur um dq_s von der des ersten Systems abweicht. [Bei $dx\,dy\,dz$ z. B. betrachten wir die Punkte $P_0(x, y, z)$, $P_1(x + dx, y, z)$, $P_2(x, y + dy, z)$ und $P_3(x, y, z + dz)$.]

[2]) ε ist die Energie eines jeden der im Phasenvolumen $d\lambda$ liegenden Systeme; es herrscht zwar in jedem Systeme eine andere Energie, doch können die verschiedenen Energien in $d\lambda$ wegen der Kleinheit von $d\lambda$ als gleich angesehen werden.

[3]) Ein Beweis dieses Satzes wird am Ende des Buches geliefert werden (Anhang II).

Analog würde man für mehr als drei Variable vorgehen (Anhang II). Bezeichnen wir demnach eine der Phasen (Koordinate oder Impuls) allgemein mit x_s, wo s von 1 bis $2n$ läuft, und ist δt ein Zeitelement, so kann man für die Variablen $x'_s = x_s + \dot{x}_s . \delta t$ — s von 1, 2 ... $2n$ — die Funktionaldeterminante $D = \frac{\partial(x'_1 x'_2 \dots x'_{2n})}{\partial(x_1 \dots x_{2n})}$ bilden, so daß also

$$dx'_1 . dx'_2 \dots dx'_{2n} = D . dx_1 \, dx_2 \dots dx_{2n}$$

wäre. Bei der Bildung beachte man, daß

$$\frac{\partial(x_s + \dot{x}_s . \delta t)}{\partial x_s} = 1 + \delta t \cdot \frac{\partial \dot{x}_s}{\partial x_s} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \dot{x}_s}{\partial x_r} = 0$$

für $s \gtrless r$ ist. Man findet

$$D = \begin{vmatrix} 1 + \delta t \cdot \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_1}, & 0, & - \\ 0 & 1 + \delta t \frac{\partial \dot{x}_2}{\partial x_2} & - \\ - & - & 1 + \delta t \frac{\partial \dot{x}_{2n}}{\partial x_{2n}} \end{vmatrix}$$

$$= 1 + \delta t \left[\frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \dot{x}_2}{\partial x_2} + \dots + \frac{\partial \dot{x}_{2n}}{\partial x_{2n}} \right],$$

da die „höheren“ Produkte wegfallen.

Es kann nun vorkommen, daß der Ausdruck in der eckigen Klammer, der die Differentialquotienten der Geschwindigkeiten enthält, verschwindet, so daß also $D_2 = 1$ wird oder

$$\underline{dx'_1 \, dx'_2 \dots dx'_{2n} = dx_1 \dots dx_{2n}}$$

ist. Dies tritt, wie wir gleich zeigen wollen, immer ein, sobald die Variablen x, y, z die Gleichungen der Dynamik befriedigen.

Beziehen sich, allgemein gesprochen, die $q_1 \dots q_n, p_1 \dots p_n$ auf die Zeit t und $q'_1 \dots q'_n, p'_1 \dots p'_n$ auf eine spätere Zeit, so wird das Raumelement $d\lambda' = dq'_1 \dots dq'_n \, dp'_1 \dots dp'_n$ dann dem Raumelement $d\lambda = dq_1 \dots dq_n \, dp_1 \dots dp_n$ gleich sein oder die Funktionaldeterminante

$$\frac{\partial(q'_1 \dots q'_n, p'_1 \dots p'_n)}{\partial(q_1 \dots q_n, p_1 \dots p_n)}$$

wird dann den Wert 1 erhalten, falls

$$\frac{\partial \dot{q}'_1}{\partial q_1} + \cdots \frac{\partial \dot{q}'_n}{\partial q_n} + \frac{\partial \dot{p}'_1}{\partial p_1} + \cdots \frac{\partial \dot{p}'_n}{\partial p_n} = 0 \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

ist. Diese Beziehung findet nun tatsächlich statt, denn nach den (sogenannten kanonischen) Gleichungen von Hamilton (Anhang I) ist für jeden Index $s = 1 \ldots n$

$$\frac{d\,q_s}{dt} = \dot{q}_s = \frac{\partial H}{\partial p_s} \quad \text{und} \quad \frac{dp_s}{dt} = \dot{p}_s = -\frac{\partial H}{\partial q_s} \quad \ldots \quad (4)$$

wo H eine gewisse Funktion der Koordinaten und Impulse und (explizite) der Zeit vorstellt. (Es ist $H = \varepsilon$ der Energie gleich, wenn die Zeit explizite nicht in den Bedingungsgleichungen auftritt.) Demnach muß auch, wie Liouville 1858 zuerst zeigte,

$$\frac{\partial \dot{q}_s}{\partial q_s} + \frac{\partial \dot{p}_s}{\partial p_s} = 0$$

sein, woraus sich durch Summation über alle s die obige Relation (3) ergibt. Der Fluß der Phasenpunkte verhält sich so, wie der einer inkompressiblen Flüssigkeit, für die bekanntlich nach Euler $\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$ oder nach Lagrange: $D = 1$ sein muß. — Die Gleichheit der Volumelemente $d\lambda'$ und $d\lambda$ findet, wie P. und T. Ehrenfest[1]) beweisen, im allgemeinen nicht statt, wenn statt des (q,p)-Raumes ein $(q, \dot{q})$-Raum verwendet würde; in einem solchen Raume würden die G-Punkte in konsekutiven Zeitpunkten verschieden große Volumina erfüllen; die Funktionaldeterminante wäre im allgemeinen eine solche Funktion der $q_1 \ldots p_n$, daß sie sich entlang der G-Bahn verändert. Es zeichnet sich also der (q,p)-Raum durch besondere Einfachheit aus. (Im Falle diskreter Punkte sind die p proportional den Geschwindigkeiten der Koordinaten, also beide Räume gleichwertig.)

Das Liouvillesche Theorem lautet also: „Die durch Hamiltons Gleichung festgelegte Strömung der G-Punkte erzeugt eine kontinuierliche Punkttransformation, die jedes $2n$ dimensionale Gebiet in ein volumgleiches (wenn auch der Form nach verschiedenes) Gebiet transformiert“ [1]). Oder: Der ganze Raum ist gleichmäßig dicht mit Systempunkten G erfüllt zu denken.

[1]) P. und T. Ehrenfest, Encykl. IV, 2, II, Heft 6. Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung der Mechanik, S. 28.

Die Größe eines in dem $2n$ dimensionalen Raume beliebig herausgegriffenen Zustandsgebietes ändert sich nicht mit der Zeit, wenn jeder Punkt des Gebietes nach Maßgabe der Bewegungsgleichungen seinen Ort ändert. Dadurch wird es ermöglicht, die Größe dieses Gebietes als direktes Maß für die Wahrscheinlichkeit dafür zu nehmen, daß der Zustandspunkt in das Gebiet hineinfällt. Das Liouvillesche Theorem sagt also aus: „Daß die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes, der aus dem anderen mit Notwendigkeit folgt, die nämliche sein muß, wie die des anderen."

Die Größe des Phasengebietes, d.i. $\int d\lambda = \int dx_1\, dx_2 \ldots dx_{2n} = \int dq_1 \ldots dp_n$ ist nach Gibbs (l. c., S. 10—11) auch unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems. Zum Nachweise wählt Hertz (Repert. S. 460) zwei verschiedene Koordinatensysteme $q_1 \ldots q_n$ und $q_1' \ldots q_n'$ und nennt G den Inbegriff der Phasen für die Anfangszeit und G_t den für die Endzeit. Schließlich seien: q_1'', $q_2'' - q_n''$ solche Koordinaten, die für G mit $q_1 \ldots q_n$ und für G_t mit $q_1' \ldots q_n'$ zusammenfallen [Annahme A und B]. Dann ist:

$$\int d\lambda = \int dq_1 \ldots dq_n = \int dq_1'' \ldots dq_n'' \,(\mathrm{A}) = \int dq_1'' \ldots dq_n'' \,(\text{Liouville})$$
$$= \int (dq_1' \ldots dp_n')\, \mathrm{B} = \int (dq_1' \ldots dq_n') \quad (\text{Liouville}).$$

Betreffs der Dimensionen von $dp\, dq = d\varepsilon \,.\, dt$ (nach Jakobi) ersehen wir, daß dieselbe die einer Energie ($d\varepsilon$) mal einer Zeit (dt) ist. Im allgemeinsten Falle: $d\lambda = dq_1 \ldots dp_n$ tritt dieses Produkt $n$mal als Faktor auf.

5. Kap. Veranschaulichung des Liouvilleschen Theorems für einen Freiheitsgrad nach Bryan[1]) (freier Fall und Pendelschwingung).

I. Ein Massenpunkt m bewege sich parallel der Geraden OX unter dem Einfluß der konstanten Beschleunigung g; die Phase desselben sei (Fig. 1) gegeben durch die Abszisse (Lage $OM = x_0$) und die Ordinate $MP = v_0$, welche die dem Momente proportionale Geschwindigkeit v_0 vorstellen soll. P repräsentiert die Anfangsphase dieses Punktes. Nun mögen vier solcher materieller Punkte P, Q, R, S von gleicher Masse sich mit ihren Anfangsphasen gleichzeitig bewegen. Ihre Anfangsabszissen seien x_0, x_0

[1]) G. H. Bryan, Phil. Mag. **39**, 531 (1895).

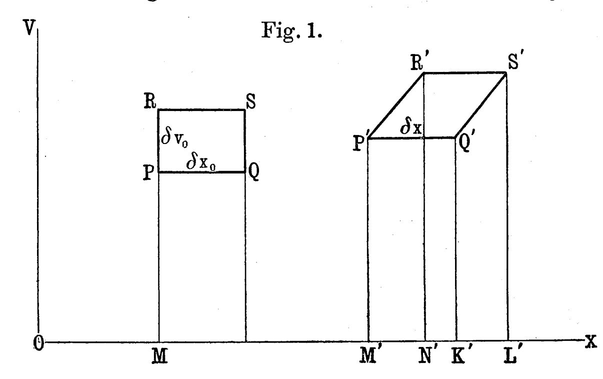
$+ \delta x_0$, x_0 und $x_0 + \delta x_0$ und die Anfangsgeschwindigkeiten v_0, v_0, $v_0 + \delta v_0$, $v_0 + \delta v_0$.

Die Phasen dieser vier Punkte werden dargestellt durch die Ecken eines Rechteckes $PQRS$ von der Fläche $\delta x_0 . \delta v_0$.

Für eine spätere Zeit t sollen die Phasen dieser Punkte durch die Ecken des Viereckes $P' Q' R' S'$ dargestellt werden.

Das Liouvillesche Theorem verlangt dann, daß das Viereck $P' Q' R' S'$ flächengleich sei mit dem Rechteck $PQRS$.

Fig. 1.



Anstatt vier verschiedene Punkte zu nehmen, können wir uns auch denken, daß ein und dasselbe Teilchen mit verschiedenen Anfangsphasen sich bewege und dessen Masse Eins setzen.

Die Bewegung sei gleichförmig beschleunigt (Beschleunigung g).

Es sind dann: die Koordinaten von P (x_0 und v_0), die Koordinaten von P' $x' = x_0 + v_0 t + \frac{1}{2} g t^2$ und $v' = v_0 + g t$. Da $v' - v_0 = g t$ ist, so liegt P' um $g . t$ höher als P.

Q' hat die Koordinaten: $x' + \delta x_0$ und v' und analog hat R' die Koordinaten $x_0 + (v_0 + \delta v_0) t + \frac{1}{2} g t^2 = x' + \delta v_0 . t$ und $v' + \delta v_0$. Demnach rechnet sich die Fläche $\overline{\Delta P' Q' R'}$ aus:

$$2 . P' Q' R' = \begin{vmatrix} 1, & x' & v' \\ 1, & x' + \delta x_0, & v' \\ 1, & x' + \delta v_0 . t, & v' + \delta v_0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & x' & v' \\ 0 & \delta x_0, & 0 \\ 0 & \delta v_0 . t, & \delta v_0 \end{vmatrix} = \delta x_0 . \delta v_0,$$

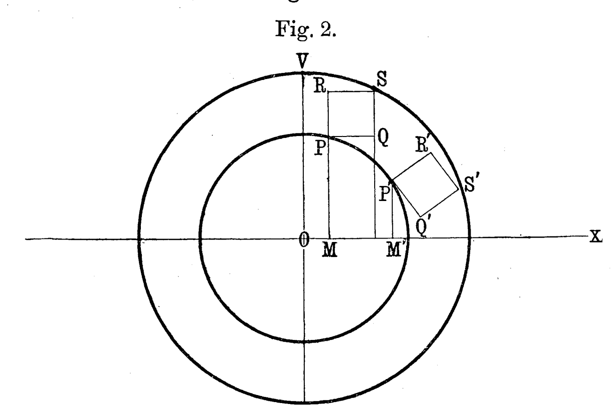
also ist der Rhombus $P' Q' S' R'$ flächengleich dem Rechtecke $PQSR$. Es wird ferner, weil die Projektion von $P' R'$ auf die x-Achse $= \delta v_0 . t$ ist und R' um δv_0 über der x-Achse liegt:

$$\operatorname{tg} [\sphericalangle R' P' Q'] = \frac{(v_0 + \delta v_0 + g t) - (v_0 + g t)}{(x' + \delta v_0 . t) - x'} = \frac{\delta v_0}{\delta v_0 . t} = \frac{1}{t} .$$

„Je mehr Zeit verfließt, um so spitzer wird der Winkel $R' P' Q'$, um so länger die Diagonale $P' S'$, aber die Fläche des Rhombus bleibt gleich der des Rechteckes, wie es das Liouvillesche Gesetz verlangt."

II. Als ein weiteres II. Beispiel führt Bryan den Fall der einfachen harmonischen Bewegung an, wenn die Beschleunigung proportional ist der Entfernung von einem fixen Punkte O.

Fig. 2.



Beschreibt man um O mit den Amplituden als Radien Kreise und fällt Senkrechte, wie z. B. PM, $P'M'$ usw., auf OX, so sind diese Perpendikel bekanntlich proportional den Geschwindigkeiten. Wir erkennen, daß sich in diesem Falle das Viereck $PQRS$ gleichförmig um O so lange dreht, bis es in die vollständig kongruente Lage $P' Q' R' S'$ gekommen ist.

Setzen wir z. B., um Bryans Ideen zu realisieren, voraus, daß P' eine harmonische Bewegung von der Form:

$$x = x_0 \cos\tau + \frac{v_0}{\omega} \sin\tau,$$

wo $\tau = \omega (t - t')$ ist, und also

$$\frac{1}{\omega} v = - x_0 \sin\tau + \frac{1}{\omega} v_0 \cos\tau$$

wird, ausführt, so wird die Funktionaldeterminante:

$$\frac{\partial (x, v)}{\partial (x_0, v_0)} = \begin{vmatrix} \cos\tau, & \frac{1}{\omega} \sin\tau \\ -\omega \sin\tau, & \cos\tau \end{vmatrix} = 1.$$

Außerdem ist:

$$\frac{2\varepsilon}{\omega^2} = x^2 + \frac{v^2}{\omega^2} = x_0{}^2 + \frac{v_0{}^2}{\omega^2},$$

d. h. es muß $P'O = PO$ sein, oder es findet eine Drehung um O statt, so daß P nach P' und natürlich Q nach Q', R nach R' kommen.

Die umgekehrten Gleichungen:

$$x_0 = x\cos\tau - \frac{v}{\omega}\sin\tau \quad \text{und} \quad \frac{v_0}{\omega} = x\sin\tau + \frac{v}{\omega}\cos\tau,$$

die bekannten Transformationsgleichungen für die Drehung eines Koordinatensystems, zeigen ersichtlich dasselbe.

III. Verallgemeinern wir den Bryanschen Fall I, indem wir setzen:

$$x = f(x_0, v_0, t) \quad \text{und} \quad v = f'(x_0, v_0, t),$$

wo f und f' eindeutige, stetige Funktionen darstellen, so gehen im Laufe der Bewegung die Punkte

$$P(x_0, v_0), \quad Q(x_0 + \delta x_0, v_0), \quad R(x_0, v_0 + \delta v_0)$$

über in die Lagen

$$P'(x, v), \quad Q'\left(x + \frac{\partial x}{\partial x_0}\delta x_0,\ v + \frac{\partial v}{\partial x_0}\delta x_0\right)$$

und

$$R'\left(x + \frac{\partial x}{\partial v_0}\delta v_0,\ v_0 + \frac{\partial v}{\partial v_0}\delta v_0\right)$$

und es wird:

$$2.P'Q'R' = \begin{vmatrix} 1, x, & v \\ 1, x + \frac{\partial x}{\partial x_0}\delta x_0, & \left(v + \frac{\partial v}{\partial x_0}\delta x_0\right) \\ 1, x + \frac{\partial x}{\partial v^0}\delta v_0, & \left(v + \frac{\partial v}{\partial v_0}\delta v_0\right) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1, & x, & v \\ 0, & \frac{\partial x}{\partial x_0}, & \frac{\partial v}{\partial x_0} \\ 0, & \frac{\partial x}{\partial v_0}, & \frac{\partial v}{\partial v_0} \end{vmatrix} = \delta x_0 . \delta v_0.$$

Es ist nämlich die Determinante $D = \frac{\partial(x, v)}{\partial(x_0, v_0)} = 1$, indem sie die Lagrangesche Inkompressibilitätsbedingung darstellt. [Aus $\varrho\, dx\, dv = \varrho\, D\, dx_0\, dv_0 = \varrho_0 . dx_0\, dv_0$ folgt: $\varrho . D = \varrho_0$ oder, wenn $\varrho = \varrho_0$ (inkompressibel ist), auch $D = 1$.]

6. Kap. Stationärer Zustand.

Wir haben also die Einsicht gewonnen, daß jene Systeme[1]), welche zur Zeit t in dem Elemente

$$\underline{d\lambda = dq_1 \dots dq_n \, dp_1 \dots dp_n}$$

liegen, nun im Moment $t + dt$ in einem anderen Elemente

$$d\lambda' = dq_1' \dots dp_n'$$

angekommen sind und daß

$$\underline{\underline{d\lambda' = d\lambda}} \text{ ist.}$$

Da nun dieselben Systeme, welche zu Anfang des Zeitelementes dt in $d\lambda$ liegen, nach Ablauf dieser Zeit nach $d\lambda'$ gekommen sind, so liegen sie dort mit derselben Dichte ϱ, mit der sie vorher über $d\lambda$ verteilt waren. Andererseits muß, wenn der Zustand stationär sein soll, in dem Elemente $d\lambda'$ die Dichte fortwährend dieselbe bleiben, also ϱ unabhängig von der Zeit sein. Es ist immer vorausgesetzt, daß das äußere Kraftfeld von der Zeit unabhängig ist.

Die Bedingung für den stationären Zustand ist daher, daß die von dem expliziten t überhaupt unabhängige Dichte ϱ an den Stellen q, p und q', p' gleich groß sei; oder daß, wenn man die Dichte als Funktion der Veränderlichen mit F bezeichnet,

$$\varrho = F(q_1 \dots q_n, p_1 \dots p_n) = F(q_1' \dots q_n', p_1' \dots p_n') \text{ ist.}$$

Die links und rechts stehenden Größen F stellen Werte dar, welche die Koordinaten und Impulse ein und desselben Systems in zwei aufeinander folgenden Augenblicken annehmen. Es muß also F eine Funktion der Koordinaten und Impulse derart sein, daß sie sich im Laufe der Bewegung eines Systems nicht ändert. Eine solche Größe ist nun die Energie ε eines Systems; wir sehen, daß der Zustand der Systemmenge dann stationär sein wird, sobald wir die Dichte ϱ als Funktion der Energie ε annehmen.

Zu derselben Erkenntnis können wir auch auf folgende Art gelangen[2]):

Beschränken wir uns vorerst der Einfachheit wegen auf wenige Variable, so können wir z. B. die Zahl der Systeme, bei denen

[1]) H. A. Lorentz, Vorträge, S. 280.

[2]) Gibbs (l. c.), S. 3—8.

die Koordinaten (Abszissen) q zwischen den (unendlich nahen) Grenzen q' und q'' und ebenso die Impulse (Ordinaten) p zwischen p' und p'' liegen, gleich

$$\varrho \,.\, (p'' - p')\,(q'' - q') = \varrho \,.\, dp \,.\, dq = \varrho \,.\, d\lambda$$

setzen und nachsehen, wie sich diese Zahl $\varrho \,.\, d\lambda$ ändert, wenn gewisse Systeme mit ihren Phasen in das Rechteck

$$(p'' - p')\,(q'' - q')$$

ein- bzw. austreten.

Es zeigt sich, daß sich diese Zahl

$$\varrho\, d\lambda = \varrho\, dp \,.\, dq = \varrho\,(p'' - p')\,(q'' - q')$$

in der Zeit dt auf vierfache Art ändern kann.

1. Jene Systeme, welche vor der Zeit dt mit ihren Koordinaten und Impulsen (Phasen) außerhalb des Rechteckes

$$(p'' - p') \,.\, (q'' - q')$$

waren, hatten unmittelbar vor dem Passieren der Grenze p' Impulse: $p' - \dot{p}\, dt$, so daß — wenn $\dot{p}$ als positiv vorausgesetzt wird — die Zunahme eines Impulses $\dot{p}\, dt$ betrug. Diese Größe mit $(q'' - q') = dq$ und ϱ multipliziert, das ist $\varrho \,.\, \dot{p} \,.\, dt \,.\, dq$, gibt die Zunahme der Anzahl der Systeme, soweit sie von den Systemen herrühren, welche die Grenze p' passieren.

2. Ein ähnlicher Ausdruck, in welchem aber ϱ und $\dot{p}$ etwas andere Werte haben, da sie für p'' statt für p' zu bestimmen sind, wird die Abnahme der Systemzahl darstellen, die von der Passierung der Grenze p'' herrührt; diese Abnahme wird gleich

$$\left[\varrho\dot{p} + \frac{\partial(\varrho\dot{p})}{\partial p}\right] dt\, dq.$$

1. und 2. zusammengenommen liefern:

$$\frac{\partial(\varrho\dot{p})}{\partial p}\, dq\, dt,$$

welcher Ausdruck, algebraisch genommen, die Abnahme der Anzahl der Systeme, die von dem Passieren der Grenzen p', p'' herrührt, darstellt.

3. und 4. Die Abnahme der Systemzahl, die von der Passierung der Grenzen q' und q'' stammt, wird in der gleichen Art gefunden.

Die gesamte Abnahme in der Zeit dt, herrührend vom Passieren der vier Grenzen p', p'', q', q'', wird demnach sein:

$$\left[\frac{\partial(\varrho\dot{p})}{\partial p} + \frac{\partial(\varrho\dot{q})}{\partial q}\right] dp\,dq\,dt.$$

Da nach den Gleichungen von Hamilton (s. S. 6 oben)

$$\frac{\partial\dot{p}}{\partial p} + \frac{\partial\dot{q}}{\partial q} = 0$$

ist, so wird die gesamte Abnahme, wenn wir gleich statt eines Paares der q, p nun wieder n Paare q_1p_1, $q_2p_2 \ldots q_np_n$ nehmen (mit Rücksicht auf die eben bewiesene Relation):

$$\text{Abnahme} = -d\varrho\,.\,d\lambda = -d\varrho\,.\,dp_1\ldots dp_n\,dq_1\ldots dq_n$$

$$= \sum_1^n \left[\frac{\partial\varrho}{\partial p_i}\dot{p}_i + \frac{\partial\varrho}{\partial q_i}\dot{q}_i\right].\,dp_1\ldots dp_n\,dq_1\ldots dq_n\,dt.$$

Es ist also

$$-\frac{d\varrho}{dt_{(pq)}} = \sum_1^n \left[\frac{\partial\varrho}{\partial p_i}\dot{p}_i + \frac{\partial\varrho}{\partial q_i}\dot{q}_i\right] \quad \cdots\cdots \quad (5)$$

Ist in irgend einem Zeitpunkte für alle Werte der p und q die Bedingung

$$\sum_1^n \left(\frac{\partial\varrho}{\partial p_i}\dot{p}_i + \frac{\partial\varrho}{\partial q_i}\dot{q}_i\right) = 0$$

erfüllt, so verschwindet $\frac{d\varrho}{dt_{(pq)}}$, d. h. es herrscht stationäres Gleichgewicht; die Bedingung wird weiter bestehen und die Phasenveränderung unverändert bleiben.

Damit nun die Bedingung erfüllt werde, ist es notwendig und hinreichend, daß ϱ eine solche Funktion der q und p sei, die sich bei der Bewegung des Systems mit der Zeit nicht ändert; eine solche Funktion ist die Energie ε. Dann wird der obige Ausdruck, wenn noch nach Hamilton (Anhang I)

$$\dot{p}_1 = -\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_1}; \quad \dot{q}_1 = \frac{\partial\varepsilon}{\partial p_1}$$

gesetzt wird

$$\sum_i \left[-\frac{\partial\varrho}{\partial p_i}\cdot\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_i} + \frac{\partial\varrho}{\partial q_i}\cdot\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_i}\right]$$

$$= \sum_i \left[-\frac{\partial\varrho}{\partial\varepsilon}\cdot\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_i}\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_i} + \frac{\partial\varrho}{\partial\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_i}\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_i}\right] = 0,$$

der identisch Null ist.

So sehen wir denn auch aus dieser Darstellung, daß schon dann stationäres Gleichgewicht eintritt, wenn $\varrho = f(\varepsilon)$ ist.

Nun ist: $\varepsilon = c_1$ eines der sogenannten zeitfreien Integrale der $2n$ Hamiltonschen Gleichungen, deren es noch $(2n-2)$ gibt.

Denkt man sich nämlich die ersten $(2n-1)$ Hamiltonschen Gleichungen (Anhang I) durch die letzte dividiert, so fällt dt heraus und man findet:

$$\frac{d p_1}{d q_n} = -\frac{\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_1}}{\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_n}} \cdots, \qquad \frac{d p_{n-1}}{d q_n} = \frac{\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_{n-1}}}{\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_n}}.$$

Die Zeit ist explizite in diesen $(2n-1)$ Gleichungen nicht enthalten. Dieselben geben integriert gedacht, $(2n-1)$ zeitfreie Integrale von der Form:

$$\varphi_1(q, p) = \varepsilon = c_1, \ \varphi_2(q, p) = c_2 \ldots \varphi_{2n-1}(q, p) = c_{2n-1},$$

wobei die c die Integrationskonstanten vorstellen. Die erste Gleichung ist die der Energie: $\varepsilon = c_1$. Jede dieser Gleichungen (wie z. B. $\varphi_s = c_s$) stellt eine Hyperfläche vor, auf der sich der das System darstellende Phasenpunkt G bewegen muß; der Durchschnitt aller dieser Flächen liefert die eindimensionale Phasenbahn für G. Die letzte der Hamiltonschen Gleichungen:

$$\varphi_{2n}(q, p) = c_{2n} + t$$

bestimmt die Zeiten t, in denen G seine Bahn durchläuft.

Für das stationäre Gleichgewicht genügt die Bedingung: $\varrho = F[\varepsilon_1 \varphi_2 \ldots \varphi_{2n-1}]$, wobei F eine eindeutige Funktion darstellt.

Zur Veranschaulichung betrachten wir ein aus n Punkten bestehendes Gasquantum, wo die Partikeln elastisch an die Gleichgewichtslagen gebunden sind, also einfache Schwingungen um dieselben machen. Die rechtwinkligen Koordinaten, gezählt von diesen Lagen, seien $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6 \ldots$, so daß die gesamte Energie:

$$\varepsilon = \frac{m}{2}[\dot{x}_1^2 + \dot{x}_2^2 + \dot{x}_3^2 + \cdots + \dot{x}_{3n}^2] + \frac{K}{2}[x_1^2 + \cdots + x_{3n}^2]$$

wird. Da die negativ genommene Änderung der potentiellen Energie, das ist z. B. $-K x_s . d x_s$, die Arbeit der zurückziehenden Kraft vorstellt.

Multipliziert man zwei der Hamiltonschen Gleichungen, z. B.

$$m \frac{d\dot{x}_s}{dt} = -K . x_s \quad \text{und} \quad \frac{dx_s}{dt} = \dot{x}_s$$

kreuzweise, so kommt

$$m \dot{x}_s \frac{d\dot{x}_s}{dt} = -K x_s \frac{dx_s}{dt} \quad \text{oder} \quad \frac{d}{dt}\left[\frac{m}{2}\dot{x}_s^2 + \frac{K}{2}x_s^2\right] = 0$$

und für $s = 1, 2, \ldots 3n$ wird

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{m}{2}(\dot{x}_1^2 + \cdots + \dot{x}_{3n}^2) + \frac{K}{2}(x_1^2 + \cdots + x_{3n}^2)\right] = \frac{d}{dt}(\varepsilon) = 0,$$

oder selbstredend: $\varepsilon = c_1$ die Gleichung der Energie für alle Punkte. Multipliziert man ferner:

$$m \frac{d\dot{x}_s}{dt} = -K x_s \quad \text{mit} \quad (-x_{3n})$$

und

$$m \frac{dx_{3n}}{dt} = -K x_{3n} \quad \text{mit} \quad (+x_s),$$

so liefert die Addition einen Teil des Flächensatzes, indem:

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{1}{2}(x_s \dot{x}_{3n} - x_{3n}\dot{x}_s\right] = 0,$$

oder

$$\frac{1}{2}\left[x_s \dot{x}_{3n} - x_{3n}\dot{x}_s\right] = c_s' \text{ wird.}$$

Es erscheint die Gleichung einer gewissen Ebene (Gebiet der x_s und $\dot{x}_s$), die im Vereine mit den übrigen zum Durchschnitt mit dem (verallgemeinerten) Ellipsoid $\varepsilon = c_1$ gelangt und die Phasenbahn liefert.

Die letzte Hamiltonsche Gleichung integriert, liefert:

$$x_{3n} = a \cos \omega t + b \sin \omega t = f(t).$$

Es kommt also wesentlich darauf an, eine Funktion W zu finden, so daß $\frac{dW}{dt} = 0$ oder $W = const$ ist.

Wir könnten also allgemein beim stationären Gleichgewicht eine Verteilung $\varrho = F[\varepsilon, \varphi_2, \varphi_3 \cdots \varphi_{3n-1}]$, d. h. die Phasendichte als Funktion der zeitfreien Integrale $(\varepsilon, \varphi_2 \ldots \varphi_{3n-1})$, vorauszusetzen, ziehen es aber vor, bei der früheren spezielleren Annahme: $\varrho = f(\varepsilon)$ zu bleiben.

Es ist ferner klar, daß ϱ einwertig sein muß und für keine Phase negativ oder imaginär werden darf.

Da $\varrho\, d\lambda$ die Zahl der Systeme im Element $d\lambda$ darstellt, so werden wir die Anzahl N aller Systeme erhalten, wenn wir über alle vorhandenen Phasen (über alle q und alle p) summieren.

Es ist

$$N = \int_{\text{über alle Phasen}} \varrho\, d\lambda \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Durch die angegebenen Bedingungen ist $\varrho = \varepsilon\,.\,Const$ ausgeschlossen.

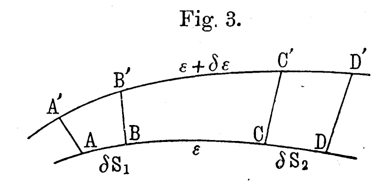
7. Kap. Die mikrokanonische Verteilung.

Wir haben bisher nur den Fall betrachtet, wo die Phasenpunkte G in räumlicher Anordnung verteilt sind. Der das erste System darstellende Phasenpunkt G_1 bewegt sich auf der ersten Energiefläche $\varepsilon_1 = c_1$; der zweite Phasenpunkt G_2 auf der zweiten, von der ersten räumlich getrennten Energiefläche ε_2 usw.

Es kann aber auch der Fall eintreten, daß alle N-Systeme die gleiche Energie aufweisen und somit alle Phasenpunkte G_1, $G_2 \ldots G_N$ sich auf derselben Energiefläche $\varepsilon = c$ bewegen. Man spricht dann, aus einem später zu erörternden Grunde, von einer mikrokanonischen oder (kurzweg) flächenförmigen Verteilung (die Energiefläche $\varepsilon = c$ soll ganz im endlichen des Γ-Raumes liegen, so daß p und q nicht über alle Grenzen wachsen können).

Wenn nun alle Phasenpunkte auf derselben Fläche $\varepsilon = c$ liegen, so treten sie in demselben Momente an verschiedenen Stellen mit verschiedener Dichte: $h_1, h_2 \ldots$ auf. Ist $AB = \delta S_1$ (Figur 3) ein solches Flächenelement, h_1 die dort zur Zeit t_1 herrschende Dichte, so stellt $(h_1\,.\,\delta S_1)$ die Menge der Phasenpunkte auf δS_1 zur Zeit t_1 vor.

Fig. 3.



Alle diese Punkte werden zu einer späteren Zeit t_2 auf einem anderen Flächenelemente: $CD = \delta S_2$ in derselben Energiefläche mit anderer Dichte h_2 liegen, so daß natürlich stets

$$h_1\,.\,\delta S_1 = h_2\,.\,\delta S_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

gleich der Anzahl der Phasenpunkte auf einer Elementarfläche ist.

Denkt man sich eine Nachbarfläche $(\varepsilon + \delta\varepsilon)$ zur ersten Fläche ε, so mögen $A'B'$ und $C'D'$ die entsprechenden Flächenelemente

darstellen. Nennen wir noch δn_1 und δn_2 die diesbezüglichen, normalen Abstände, so stellt $\delta S_1 \times \delta n_1$ das Volumen über AB zur Zeit t_1 und $\delta S_2 \times \delta n_2$ das über CD zur Zeit t_2 vor. Beide Volumina müssen nach Liouvilles Theorem einander gleich sein, denn sie enthalten dieselben Phasenpunkte, nur in anderer Anordnung. Es ist also:

$$\delta S_1 \times \delta n_1 = \delta S_2 \times \delta n_2 \quad \cdots\cdots\cdots \quad (8)$$

unabhängig von der Zeit, diese Beziehung (8) schreiben wir in der Form:

$$\frac{\delta S_1}{\left(\frac{\delta \varepsilon}{\delta n_1}\right)} = \frac{\delta S_2}{\left(\frac{\delta \varepsilon}{\delta n_2}\right)} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (9)$$

welcher Quotient beim Grenzübergang übergeht in:

$$\frac{\delta S}{\left(\frac{d\,\varepsilon}{d n}\right)} = \frac{\delta S}{\text{Grad}\,\varepsilon} = \frac{\delta S}{\sqrt{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_1}\right)^2 + \cdots + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p_n}\right)^2}} \cdots \quad (10)$$

Zur Veranschaulichung bemerken wir, daß im dreidimensionalen Raume δn ein Stück der Normale zur Fläche ε (von dem Punkte x, y, z zum Punkte $x + \delta x$, $y + \delta y$, $z + \delta z$) ist und

$$\delta n = \delta x \cos n x + \delta y \cos n y + \delta z \cos n z$$

$$= \frac{\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\delta x + \frac{\partial \varepsilon}{\partial y}\delta y + \frac{\partial \varepsilon}{\partial z}\delta z}{\sqrt{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial z}\right)^2}} = \frac{\delta \varepsilon}{\text{Grad}\,\varepsilon}$$

wird, was auch für den mehrdimensionalen Raum gilt. Es ist also $\delta S \,.\, \delta n = \frac{\delta S}{\text{Grad}\,\varepsilon} \cdot \delta \varepsilon$ invariant, wofür man auch sagen kann, daß $\frac{\delta S}{\text{Grad}\,\varepsilon}$ invariant sei.

Um δS, ein Stück der Oberfläche von $\varepsilon = c$ zu berechnen, ist im „dreidimensionalen" Raume die Projektion desselben auf die xy Ebene, das ist $dx\,dy$ durch $\cos n, z$ zu dividieren oder es ist:

$$\delta S = \frac{dx\,dy}{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial z}\right)} \text{Grad}\,\varepsilon.$$

Analog ist allgemein[1]), wenn die Phasen mit s_1, $s_2 \ldots s_{2n}$ bezeichnet werden,

$$\delta S = \frac{d s_1 \, d s_2 \ldots d s_{n-1}}{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial s_{2n}}\right)} \times \text{Grad}\, \varepsilon,$$

indem gewissermaßen δS auf die Ebene $s_{2n} = 0$ projiziert wurde. Wir merken an, daß

$$\int \delta S \,.\, \delta n = \delta \varepsilon \int \frac{\delta S}{\text{Grad}\, \varepsilon}$$

das Volumen der Schale zwischen den 2 Flächen ε und $\varepsilon + \delta \varepsilon$ vorstellt. Eliminiert man durch Division aus 7 und 9 die Flächenelemente δS_1 und δS_2, so folgt für die Dichten:

$$h_1 \frac{\delta \varepsilon}{\delta n_1} = h_2 \frac{\delta \varepsilon}{\delta n_2} = h \frac{d \varepsilon}{d n} = h \,\text{Grad}\, \varepsilon = const,$$

während im Falle der räumlichen Verteilung beim stationären Gleichgewicht $\varrho_1 = \varrho_2 = \varrho$ ist.

Wäre, wie Schäfer[2]) hervorhebt, $\delta n_1 = \delta n_2$, so wäre auch $h_1 = h_2$; ein solcher Fall tritt z. B. dann ein, wenn die Energie durch die Gleichung einer mehrdimensionalen Kugel dargestellt erscheint.

In den nachfolgenden drei Beispielen, die sich alle auf einen Freiheitsgrad (q_1, p_1), wo also die Energiefläche mit der Phasenbahn zusammenfällt, beziehen, soll der Phasenpunkt A (Fig. 3) die Koordinaten x_0, v_0, Punkt B die Koordinaten (Phasen) $(x_0 + \delta x_0)$, $(v_0 + \delta v_0)$ haben. Die in C seien x, v und die in D: $(x + \delta x)$ und $(v + \delta v)$. — Dabei ist stets zu beachten, daß B und D auf derselben Energiefläche $\varepsilon = c$ liegen, also ihre Koordinaten die Gleichung dieser Fläche zu erfüllen haben.

I. Als erstes Beispiel besprechen wir den zuerst von Schaefer[3]) gebrachten Fall der gleichförmig beschleunigten Bewegung, wobei der Einfachheit wegen die Masse gleich Eins gesetzt werde. Der Punkt C habe die Koordinaten:

$$x = x_0 + v_0 \,.\, t + \frac{1}{2} g t^2 \quad \text{und} \quad v = v_0 + g t$$

1) Ehrenfest, l. c., S. 27.
2) Schäfer, Theoretische Physik II, S. 431.
3) Schaefer, l. c., S. 432.

und seine Energie ε sei

$$\varepsilon = \frac{1}{2} v^2 - g x = \frac{1}{2} v_0^2 - g x_0.$$

Da die Punkte D und B auf dieser Energiefläche liegen, muß (Prinzip der Arbeit):

$$v \, \delta v = g \, . \, \delta x \quad \text{und} \quad v_0 \, \delta v_0 = g \, . \, \delta x_0$$

sein. Die Flächen δS_1 und δS_2 erscheinen als Stücke ($A B$ und $C D$) der Phasenbahn und es wird:

$$\delta S_1 = \sqrt{(x_0 + \delta x_0 - x_0)^2 + (v_0 + \delta v_0 - v_0)^2} = \sqrt{\delta x_0^2 + \delta v_0^2}$$

$$\text{und} \quad \delta S_2 = \sqrt{\delta x^2 + \delta v^2}$$

oder wegen:

$$\delta v = \frac{g}{v} \delta x \quad \text{wird} \quad \delta S_2 = \frac{\delta x}{v} \sqrt{v^2 + g^2}.$$

Nun ist

$$(\text{Grad } \varepsilon)_2 = \sqrt{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)^2} = \sqrt{v^2 + g^2},$$

also

$$\frac{\delta S_2}{(\text{Grad } \varepsilon)_2} = \frac{\delta x}{v} \quad \text{und ebenso} \quad \frac{\delta S_1}{(\text{Grad } \varepsilon)_1} = \frac{\delta x_0}{v_0}.$$

Tatsächlich ist:

$$\frac{\delta x}{v} = \frac{\delta x_0}{v_0};$$

denn bei konstantem t wird

$$\delta x = \delta x_0 + t \, . \, \delta v_0 = \delta x_0 \left[1 + t \frac{\delta v_0}{\delta x_0}\right],$$

das ist wegen $\frac{\delta v_0}{\delta x_0} = \frac{g}{v_0}$ wird

$$\delta x = \delta x_0 \left[1 + t \frac{g}{v_0}\right] = \frac{\delta x_0}{v_0} \cdot v,$$

das ist

$$\frac{\delta x}{v} = \frac{\delta x_0}{v_0} \quad \text{oder} \quad \frac{\delta S_1}{(\text{Grad } \varepsilon)_1} = \frac{\delta S_2}{(\text{Grad } \varepsilon)_2}.$$

Die Energiegleichung $\varepsilon = \frac{1}{2} v^2 - g x = c_1$ und ihre Nachbarin $(\varepsilon + \delta \varepsilon)$ stellen ersichtlich zwei Parabeln vor. Aus

$$\delta n_2 = \frac{\delta \varepsilon}{\sqrt{v^2 + g^2}},$$

wo $v = v_0 + g t$ im Laufe der Zeit immer größer wird, ersieht man, daß dann δn_2 immer kleiner wird, d. h. die zwei Parabeln sich nähern.

II. Als zweites Beispiel wählen wir (wie oben S. 9) die harmonische Bewegung in der Form:

$$x = x_0 \cos \tau + \frac{v_0}{\omega} \sin \tau \quad \text{und} \quad v = -\omega x_0 \sin \tau + v_0 \cos \tau$$

mit $\tau = \omega (t - t^1)$. Die Gleichung der Energie lautet:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} v^2 + \frac{1}{2} \omega^2 x^2 = \frac{1}{2} v_0{}^2 + \frac{1}{2} \omega^2 x_0{}^2 = c,$$

stellt also im allgemeinen eine Ellipse vor. Die Gradienten werden:

$$(\text{Grad } \varepsilon)_1 = \sqrt{v_0 + \omega^4 x^2_0} \quad \text{und} \quad (\text{Grad } \varepsilon)_2 = \sqrt{v^2 + \omega^4 x^2}$$

und für die Verschiebungen auf der Energiefläche wird:

$$v \, \delta v = -\omega^2 x \,.\, \delta x,$$

sowie

$$v_0 \, \delta v_0 = -\omega^2 x_0 \,.\, \delta x_0$$

sein. Es kommt

$$\delta S_1 = \sqrt{\delta x_0{}^2 + \delta v_0{}^2} = \frac{\delta x_0}{v_0} (\text{Grad } \varepsilon)_1 \quad \text{und} \quad \delta S_2 = \frac{\delta x}{v} (\text{Grad } \varepsilon)_2.$$

Tatsächlich ist wiederum:

$$\frac{\delta x_0}{v_0} = \frac{\delta x}{v};$$

denn für $t = const$ wird:

$$\delta x = \delta x_0 \,.\, \cos \tau + \frac{\delta v_0}{\omega} \sin \tau = \delta x_0 \cos \tau - \frac{\sin \tau}{\omega} \frac{\omega^2 x_0}{v_0} \delta x_0 = \frac{\delta x_0}{v_0} v,$$

somit ist wiederum

$$\frac{\delta S_1}{(\text{Grad } \varepsilon)_1} = \frac{\delta S_2}{(\text{Grad } \varepsilon)_2}.$$

Die beiden Ellipsen $\varepsilon = c_1$ und ihre Nachbarin $\varepsilon + \delta \varepsilon$ kommen, wenn $\omega > 1$ ist, einander im Laufe der Zeit immer näher. Es ist für $\omega > 1$ wegen:

$$\frac{1}{2} v_0{}^2 + \frac{1}{2} \omega^2 x_0{}^2 = \frac{1}{2} v^2 + \frac{1}{2} \omega^2 x^2$$

sicher $v_0{}^2 + \omega^4 x_0{}^2 < v^2 + \omega^4 x^2$, daher auch $(\text{Grad } \varepsilon)_1 < (\text{Grad } \varepsilon)_2$, und da $\text{Grad } \varepsilon = \frac{\delta \varepsilon}{\delta n}$ ist, wird: $\delta n_2 < \delta n_1$, d. h. die beiden Kurven kommen im Laufe der Zeit näher.

III. Setzen wir allgemein (s. S. 10) $x = f(x_0, v_0, t)$ und $v\,\delta v = X\,\delta x$ (Prinzip der Arbeit) — X die Kraft — so wird:

$$\delta S_2 = \frac{\delta x}{v}\sqrt{v^2 + X^2} \quad \text{oder} \quad \delta S_2 = \frac{\delta x}{v}(\text{Grad}\,\varepsilon)_2$$

und analog

$$\delta S_1 = \frac{\delta x_0}{v_0}(\text{Grad}\,\varepsilon)_1.$$

Auch hier läßt sich zeigen, daß $\frac{\delta x}{v} = \frac{\delta x_0}{v_0}$ und somit auch das Gesetz $\left(\frac{\delta S}{\text{Grad}\,\varepsilon} = \text{invariant}\right)$ gilt. Bei konstantem t wird

$$\delta x = \frac{\partial f}{\partial x_0}\delta x_0 + \frac{\partial f}{\partial v_0}\delta v_0 = \frac{\delta x_0}{v_0}P,$$

wenn

$$v_0\frac{\partial f}{\partial x_0} + X\frac{\partial f}{\partial v_0} = P$$

gesetzt wird. Andererseits ist

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x_0}\frac{dx_0}{dt} + \frac{\partial f}{\partial v_0}\frac{dv_0}{dt} = v_0\frac{\partial f}{\partial x_0} + X\frac{\partial f}{\partial v_0} = P\ ^{1}).$$

8. Kapitel.

Scharmittelwert einer Funktion bei der mikrokanonischen Verteilung.

Eine eindeutige Funktion der Phasen z. B. $u(p.q)$ weist an den verschiedenen Stellen der (endlich gedachten) Energiefläche $\varepsilon = c$ auch verschiedene Werte auf. Um den mittleren Wert dieser Funktion auf der ganzen Energiefläche zu bilden, bedenke man, daß die Anzahl aller Phasenpunkte in δS gleich $h\,\delta S$ ist und daß (wegen der Kleinheit von δS) der Wert von u ebenso oft in gleicher Größe auftreten wird. Die Summe aller u-Werte auf der Energiefläche muß demnach $\int u\,.\,h\,.\,\delta S$ sein, während die Zahl derselben $\int h\,\delta S$ ist.

---

[1]) In den obigen Beispielen ist für das Flächenelement das Linienelement $dl = \sqrt{dx^2 + dv^2}$ gesetzt. Verfahren wir nach der obigen Regel, so gibt die Projektion auf die x-Achse dx und es soll nun (im Sinne von Ehrenfest): $\delta S = \frac{dx}{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)}$ sein, was tatsächlich stimmt.

Es wird der Mittelwert, da die Dichte dem Gradienten umgekehrt proportional ist:

$$\overline{u(p_1 q)}^m = \frac{\int u h \delta S}{\int h \delta S} = \frac{\int \frac{u \delta S}{\text{Grad } \varepsilon}}{\int \frac{\delta S}{\text{Grad } \varepsilon}}$$

oder:

$$\overline{u}^m = \frac{1}{\omega} \int \frac{u\, d S}{\text{Grad } \varepsilon} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (11)$$

wenn der Nenner: $\int h\, d S = \omega$ gesetzt wird.

Nun ist:

$$\frac{d S}{\text{Grad } \varepsilon} = \frac{d S}{\left(\frac{d \varepsilon}{d n}\right)} = \frac{d S . d n}{d \varepsilon},$$

so daß man bei der Integration über die Energiefläche $\varepsilon = c$ erhält:

$$\int d S d n = \int d \lambda = V, \quad 0 < \varepsilon \leqq c$$

und der Nenner $\omega = \frac{d V}{d \varepsilon}$ wird.

Eine naheliegende Veranschaulichung von (11) erhalten wir, wenn wir $u = \text{Grad } \varepsilon$ setzen, also den Mittelwert des Gradienten ε suchen. Es ergibt sich, falls S die ganze endlich gedachte Energiefläche vorstellt,

$$\overline{\text{Grad } \varepsilon} = \frac{S}{\int \frac{\delta S}{\text{Grad } \varepsilon}} \quad \text{oder} \quad \int \frac{\delta S}{\text{Grad } \varepsilon} = \frac{S}{\overline{\text{Grad } \varepsilon}}$$

analog der Gleichung (11). Multipliziert man beide Seiten mit $\delta \varepsilon$, so erhalten wir das Volumen der Schale zwischen den Flächen ε und $(\varepsilon + \delta \varepsilon)$.

9. Kap. Umwandlung eines Flächenintegrals in ein Volumintegral. Gleichverteilungssatz für Impulse. Der Virialsatz.

Der mikrokanonische Mittelwert $\overline{u(p_1 q)}^m$, der sich auf die meist schwierige Integration über die Oberfläche bezieht, läßt sich in ein Volumintegral, erstreckt über das Phasenvolumen $\int d \lambda$, ersetzen. Smekal[1]) benutzt hierzu die bekannte Formel:

$$\int \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} d \tau = \int \mathfrak{F} \cos (n x)\, d S,$$

[1]) Smekal, Gleichverteilungssatz. Wien. Ber. **126**, 1515.

die in unserem Falle lautet:

$$\int \frac{\partial \mathfrak{F}}{c\, x_i}\, d\,\lambda = \int \mathfrak{F} \cos(n\, x_i)\, d\, S.$$

Dabei ist $\mathfrak{F}$ eine eindeutige Funktion der Phasen x_i, $d\,\lambda$ ein Volumelement im Phasenraum, $d\,S$ ein Element der Energiefläche und der Winkel (n, x_i) jener, den die nach außen gezogene Normale n mit der Richtung x_i einschließt. Es ist somit:

$$\cos(n\, x_i) = \frac{\partial\, \varepsilon}{\partial\, x_i} : \mathrm{Grad}\, \varepsilon$$

und wir finden:

$$\int \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial\, x_i}\, d\,\lambda = \int \left(\mathfrak{F} \frac{\partial\, \varepsilon}{\partial\, x_i}\right) \cdot \frac{d\, S}{\mathrm{Grad}\, \varepsilon} = \overline{\mathfrak{F} \frac{\partial\, \varepsilon}{\partial\, x_i}}^{m} \cdot \omega \text{ (nach Gl. 11).}$$

Es ergibt sich der Mittelwert:

$$\overline{\mathfrak{F} \frac{\partial\, \varepsilon}{\partial\, x_i}}^{m} = \frac{1}{\omega} \int \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial\, x_i}\, d\,\lambda,\ i = 1,2 \ldots 2\,n \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (12)$$

Wenn z. B. für irgend eine der Phasen dauernd $\frac{\partial\, \varepsilon}{\partial\, x_i} > 0$ ist, so ergibt die Substitution: $\mathfrak{F} = \frac{u}{\left(\frac{\partial\, \varepsilon}{\partial\, x_i}\right)}$ in (12) die Beziehung:

$$\overline{u}^{m} = \frac{1}{\omega} \int \frac{\left(\frac{\partial\, u}{\partial\, x_i}\right)}{\left(\frac{\partial\, \varepsilon}{\partial\, x_i}\right)}\, d\,\lambda - \frac{1}{\omega} \int \frac{\frac{\partial\, \varepsilon_{\varepsilon}^{2}}{\partial\, x_i^{2}}}{\left(\frac{\partial\, \varepsilon}{\partial\, x_i}\right)^{2}}\, d\,\lambda \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (13)$$

Das mikrokanonische Mittel $\overline{u}^{m}$ erscheint als Volumintegral.

Setzen wir in (12) für $\mathfrak{F} = x_i$, so kommt:

$$\overline{\left(x_i \frac{\partial\, \varepsilon}{\partial\, x_i}\right)} = \frac{V}{\omega} = t \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (14)$$

wo $\int d\,\lambda = V$ gesetzt ist. Da die kinetische Energie eine homogene Funktion zweiten Grades der Impulse ist und da die potentielle Energie ε_q unabhängig von den Impulsen ist, so wird nach Eulers Satz

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} p_i \frac{\partial\, \varepsilon_p}{\partial\, p_i} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} p_i \frac{\partial\, \varepsilon}{\partial\, p_i} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (15)$$

welche Summe aus n Posten besteht.

Die Anwendung von (14) liefert n Gleichungen und ihre Summation:

$$\overline{\varepsilon_p}^m = \frac{n}{2} t,$$

unter n die Zahl der Freiheitsgrade verstanden.

Jeder Freiheitsgrad liefert den gleichen Betrag zur kinetischen Energie (Gleichverteilungssatz für die Impulse).

Nehmen wir in (14) für x_i die Koordinaten q_i, so muß auch $\overline{q_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_i}}^m = t$ sein. Man nennt nun den Ausdruck

$$W = -\sum_{i=1}^{n} q_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_i}$$

das Virial, so daß also

$$\overline{W} + 2 \varepsilon_p = 0 \qquad \qquad (16)$$

ist, d. h. das mittlere Virial $\overline{W}$ ist gleich der negativen, doppelten, mittleren kinetischen Energie[1]).

Der Zusammenhang zwischen den beiden Gleichverteilungssätzen, dem für Impulse und dem für Koordinaten besteht also darin, daß sie zusammen den gewöhnlichen Virialsatz geben[2]). Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf die mikrokanonische Verteilung.

Bequemer für die Rechnung ist die Einführung der ebenfalls von Gibbs studierten

10. Kap. Kanonischen Verteilung,

wobei die Phasendichte:

$$\varrho(p, q) = f(\varepsilon) = N e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}} \qquad \qquad (17)$$

gesetzt wird.

ε stellt die Totalenergie vor, falls der Phasenpunkt G die durch die Koordinaten $q_1 p_1 \ldots q_n p_n$ bestimmte Lage (q, p) hat. Θ ist eine stets positive Konstante, der „Modul“ der Verteilung genannt, und ψ ist eine zweite Konstante, die sich nach der (Gl. 6, S. 16) aus der Forderung

$$\int_{\text{über alle Phasen}} \cdots \int \varrho \, d\lambda = N \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}} d\lambda = N$$

bestimmt.

---

1) Hertz, l. c., S. 496.

2) Smekal, Gleichverteilungssatz. Wien. Ber. **126**, 1523 (1917).

Es wird, da N rechts wie links sich kürzt, ψ bestimmt durch

$$\int \ldots \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}} d\lambda = 1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (18)$$

oder

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int\limits_{\text{über alle Phasen}} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} d\lambda \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (18')$$

Die gesamte Energie ε setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie ε_p und der potentiellen ε_q; es ist $\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_q$.

Die potentielle Energie ε_q soll nicht allein von den Koordinaten q abhängen, sondern auch von irgendwelchen Parametern $r_1 \ldots r_m$ — etwa von der Stellung gewisser Kraftzentren, die auf die Moleküle des Systems Fernkräfte ausüben. Ein gleiches gilt dann von der gesamten Energie $\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_q$.

Wir wollen voraussetzen, daß die sonst beliebigen Parameter $r_1 \ldots r_m$ sich zeitlich nicht ändern sollen; dann bleibt das System der Stromlinien im Phasenraume Γ unverändert und die Dichtenverteilung ϱ hält sich stationär aufrecht.

Die Systeme üben auf die oben erwähnten Kraftzentren gewisse Rückwirkungen aus; in einer bestimmten Phase (q, p) wirken sie entlang des Parameters r_s mit der Kraft

$$R_s(p, q, r) = -\frac{\partial \varepsilon_q}{\partial r_s} = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial r_s} \quad \ldots\ldots\ldots (19)$$

wo bei der Differentiation statt ε_q auch ε gesetzt werden kann, weil ε_p von r_s unabhängig ist. Es soll zuerst die kanonische Verteilung ins Auge gefaßt werden.

Abhängigkeit der Dichte ϱ für die kanonische Verteilung. In dem Ausdruck für die Dichte: $\varrho = N e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}}$ hängt ϱ ab

I. explizite von Θ.

II. vermöge ε von den Parametern $r_1 \ldots r_m$.

III. „ ψ „ „ „ $r_1 \ldots r_m$ und Θ.

Scharmittelwerte einer Funktion. Eine der wichtigsten Aufgaben der statistischen Mechanik [1]) besteht darin, den mittleren Wert $\overline{\varphi}$ zu bestimmen, den eine vorgeschriebene Phasenfunktion $\varphi(q, p)$ in einem gegebenen Augenblick in allen N Systemen hat. Zu dem Ende hat man die Summe der φ für alle N Systeme der Menge zu bilden und dann durch

[1]) Vgl. Motto am Titelblatt.

N zu dividieren. Nun haben alle im Element $d\lambda$ liegenden Systeme, deren Anzahl $\varrho\, d\lambda$ ist, den gleichen Wert von φ und geben zur gedachten Summe den Beitrag $\varphi\,\varrho\, d\lambda$. Hieraus ergibt sich durch Integration über alle Phasen und Division durch N die grundlegende Beziehung

$$\text{Scharmittel } \overline{\varphi} = \int \varphi \,.\, e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}} \,.\, d\lambda \quad \ldots\ldots (20)$$

für $\varphi = const$ ergibt sich wieder die Gleichung (18), welche ψ definiert.

Bekanntlich beobachten wir nur die mittleren Werte gewisser Bewegungen, woraus schon die Wichtigkeit der Gleichung (20) erhellt. [Vgl. Motto (S. I) und Vorrede (S. III)].

11. Kap. Zeitmittel und Scharmittel.

Unter dem Zeitmittel einer Funktion der Phasen $\psi(p, q)$ für das Zeitintervall von t_1 bis t_2 versteht man das Integral:

$$\overline{u(p, q)}^{t} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t}^{t_2} u(p, q)\, d t.$$

Geht man von $t_1 = -\infty$ bis $t_2 = +\infty$ und bildet die Grenze, so erhält man das gewöhnlich gebrauchte Zeitmittel. Unter Scharmittel von $u(p, q)$ verstanden wir hingegen für die mikrokanonische Verteilung nach Gl. 11 den Wert

$$\overline{u(p, q)}^{m} = \frac{\int u\, h\, d\, S}{\int h\, d\, S} = \frac{\int \frac{u\, d\, S}{\text{Grad}\, \varepsilon}}{\int \frac{d\, S}{\text{Grad}\, \varepsilon}} = \frac{1}{\omega} \int \frac{u\, d\, S}{\text{Grad}\, \varepsilon} \quad \ldots (11)$$

wo sich die Integration über die ganze Energiefläche $\varepsilon = c$ erstreckt.

Der Phasenpunkt G, welcher das erste System darstellt, bewegt sich auf einer eindimensionalen Phasenbahn, die (im allgemeinen) an ihren verschiedenen Stellen auch verschiedene Werte von u aufweisen wird. Geht diese Phasenbahn durch ein Flächenelement $d\, S$, so liegen $h\, d\, S$ Phasenpunkte, also auch $h\, d\, S$ solcher, unter sich gleicher Werte von u darauf, woraus sich die Vorschrift in (11) erklärt. Befindet sich die Gesamtheit aller Systeme im stationären Gleichgewichte, so ist, wie wir sahen (S. 17)

$\frac{dS}{\text{Grad}\,\varepsilon}$, also auch: $u\frac{dS}{\text{Grad}\,\varepsilon}$, falls u einen Zeitmittelwert vorstellt, invariant, d. h. diese Werte, also auch $\overline{u(p,q)}$, bleiben während der ganzen Bewegung invariant oder es ist für $u(p,q)$:

$$\overline{u(p,q)}^m = \overline{\overline{u(p,q)}}^t,$$

oder das Scharmittel ist gleich seinem zeitlichen Mittelwerte. Nun sind aber beide Mittelwerte unabhängig voneinander, so daß wir im letzten Ausdruck, ihre Reihenfolge vertauschend, erhalten:

$$\overline{u(p,q)} = \overline{\overline{u(p,q)}^t}.$$

Es läßt sich nun zeigen, daß dieser letzte Ausdruck unter gewissen Voraussetzungen auch gleich $\overline{u(p,q)}^t$ ist, so daß dann folgt:

$$\overline{u(p,q)}^m = \overline{u(p,q)}^t,$$

d. h. es gilt dann der Satz:

Scharmittel gleich Zeitmittel.

Um diese „Voraussetzungen" kennen zu lernen, erinnern wir uns an die (S. 14) erwähnten $(2n-1)$ zeitfreien Integrale (der Hamiltonschen Gleichungen):

$$\varepsilon = \varphi_1 = c_1, \quad \varphi_2 = c_2 \,\ldots\, \varphi_{2n-1} = c_{2n-1},$$

die Hyperflächen darstellen, durch deren Durchschnitt die eindimensionale Phasenbahn für G entsteht. Auch wissen wir, daß stationäres Gleichgewicht vorhanden ist, wenn die Raumdichte

$$\varrho = F(\varepsilon_1, \varphi_2, \ldots \varphi_{2n-1})$$

ist, oder im Falle der mikrokanonischen Verteilung die Flächendichte $h = \frac{F(\varphi_2 \ldots \varphi_{2n-1})}{\text{Grad}\,\varepsilon}$ ist.

Haben, wie Ehrenfest (l. c., S. 26, Anm. 72) ausführt, für zwei Bewegungen (Phasenpunkt G_1 und G_2) die Konstanten $c_1 c_2 \ldots c_{2n-1}$ die gleichen Werte und sind nur $\varphi_{2n} = c_{2n} + t$ um Δc_{2n} verschieden, so durchlaufen die beiden Punkte G_1 und G_2 dieselbe G-Bahn, nur mit der konstanten Zeitdifferenz Δc_{2n} das Zeitmittel einer Funktion $\psi(p,q)$, gebildet von $t = -\infty$ bis $t = +\infty$ ist also für beide Bewegungen gleich.

Wir setzen die mikrokanonische Phasenbahn als eine solche voraus, für welche die Zeitmittelwerte **beliebiger** Phasenfunktionen u nur von der Energie $\varepsilon = c_1$ abhängen und nicht auch

noch von den c_2 bis c_{2n-1}. Diese Voraussetzung kann durch ein wirkliches System erfüllt werden. Nun gilt der Satz:

Scharmittel gleich dem Zeitmittel.

Es hindert diese Erkenntnis aber nicht, die Verteilung nach den Dichten: $\varrho = F(\varepsilon)$ oder $h \times \text{Grad}\, \varepsilon = const$ weiter zu verfolgen.

Gebe es konservative mechanische Systeme, deren Bahn durch alle Punkte der zugehörigen Energiehyperfläche geht, so werden die diese Hypothese bestätigenden Systeme ergodische Systeme genannt, und die meisten Resultate Boltzmanns und Maxwells wurden nur für solche Systeme bewiesen. Ihre Überlegungen sind nicht mehr auf den Fall anwendbar, bei dem man sich auf eine weniger einschränkende Hypothese zurückzieht: Es gibt konservative mechanische Systeme (quasi-ergodische), deren Bahn eine überall dichte Menge auf der Energiefläche bildet.

A. Rosenthal[1]) und Plancherel haben gezeigt, daß es eigentlich ergodische Systeme nicht gibt.

Herr Rosenthal setzt ein Gas von N Teilchen mit je r Freiheitsgraden voraus, so daß die Energiefläche von der Dimension $(2\, r\, N - 1)$ ist. Auf dieser Energiefläche können immer Stücke abgegrenzt werden, die sich umkehrbar eindeutig und stetig auf $(2\, r\, N - 1)$ dimensionale Würfel beziehen lassen. Dann wird gezeigt, daß bei einem ergodischen System die durch die Systemkurve erzeugte Abbildung der Energiefläche auf die Zeitgerade mit dem Kausalitätsprinzip im Widerspruch steht.

Herr Plancherel zeigt, daß, abgesehen von dem trivialen Fall $n = 1$, es keine ergodischen Systeme gibt. Sein Beweis setzt nur voraus, daß die Funktion $\varepsilon\,(p,\, q)$ auf der Energiehyperfläche beschränkte partielle Ableitungen besitzt.

12. Kap. Mittelwert einer Kraft. Zustandsgleichung idealer Gase.

Um in Beispielen die erlangten Beziehungen besser veranschaulichen zu können, wollen wir zuvor noch den Mittelwert

$$\overline{R} \text{ der Kraft } R = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial r}$$

bestimmen.

Nach (20) ist dieser Mittelwert

$$\overline{R} = -\int \frac{\partial \varepsilon}{\partial r}\, e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}} . \, d\,\lambda.$$

Anderenfalls haben wir, da $\frac{\partial \psi}{\partial r}$ in der Systemmenge eine Konstante ist (falls dieser Differentialquotient existiert):

$$\overline{\frac{\partial \psi}{\partial r}} = \int \frac{\partial \psi}{\partial r}\, e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}} . \, d\,\lambda.$$

---

[1]) Ann. d. Phys. **42** (1913).

Die Summe beider Ausdrücke ergibt:

$$\overline{\frac{\partial \psi}{\partial r}} + \overline{R} = \int \frac{\partial (\psi - \varepsilon)}{\partial r} e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}} d\lambda = \Theta \frac{\partial}{\partial r} \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}} d\lambda = 0,$$

da das Integral nach (18) den Wert Eins hat. Wir finden:

$$\overline{R} = -\frac{\partial \psi}{\partial r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (21)$$

wobei die Differentiation des ψ nach einem bestimmten r bei konstantem Θ ausgeführt ist. Anstatt diesen von Ornstein[1]) vorgeschlagenen Weg zu gehen, hätten wir die Beziehung (21) auch durch direkte Differentiation von (18) nach r gewinnen können.

Zur Veranschaulichung dieser Sätze wollen wir die gewöhnliche Zustandsgleichung für ideale Gase (im wesentlichen Ornstein folgend) ableiten.

Es sei ein Punktsystem mit den n[2]) Massen

$$m_1 = m_2 \ldots = m_n = m,$$

den diesbezüglichen Koordinaten

$$x_1, y_1, z_1, \quad x_2, y_2, z_2 \ldots x_n, y_n, z_n$$

und den entsprechenden Geschwindigkeiten

$$\dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1 \ldots \dot{x}_n, \dot{y}_n, \dot{z}_n$$

gegeben, so daß also, weil die Impulse den Geschwindigkeitskomponenten proportional sind, das Element

$$d\lambda = m^{3n} dx_1\, dy_1\, dz_1 \ldots dz_n\, d\dot{x}_1 \ldots d\dot{z}_n$$

wird. Die Gleichung (18′) liefert wegen $\varepsilon_q + \varepsilon_p = \varepsilon$

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} d\lambda$$

$$= m^{3n} \int \ldots \int e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} d\dot{x}_1 \ldots d\dot{z}_n \int \ldots \int e^{-\frac{\varepsilon_q}{\Theta}} dx_1 \ldots dz_n.$$

Haben wir es mit idealen Gasen zu tun, so findet eine Wirkung eines Partikels auf die übrigen nicht statt, d. h. die potentielle Energie ε_q ist Null und außerdem verschwindet das Volumen eines Partikels gegen das ganze Volumen V des Gases.

---

[1]) Ornstein, Toepassing der Statistische Mechanica, S. 14. Leiden 1908.

[2]) Dieses n ist verschieden von dem früheren.

Das zweite, sich auf die Koordinaten beziehende $3n$fache Integral zerfällt in n dreifache Integrale, indem

$$\int \dots \int dx_1 \dots dz_n$$
$$= \iiint dx_1\, dy_1\, dz_1 \iiint dx_2\, dy_2\, dz_2 \dots \iiint dx_n\, dy_n\, dz_n = V^n$$

ist. Auch das erste, sich auf die Geschwindigkeiten beziehende Integral läßt sich nach einem Satze von Dirichlet-Liouville ermitteln, da die $3n$fache Integration sich über alle Geschwindigkeiten erstreckt, die im Bereiche

$$\varepsilon_p = \frac{m}{2}(\dot{x}_1^2 + \dots + \dot{z}_n^2)$$

liegen. Es läßt sich zeigen[1]), daß, wenn $f(\varepsilon_p)$ eine eindeutige, stetige Funktion von ε_p ist und die Integration sich auf alle Geschwindigkeiten bezieht, die an die Bedingung

$$\frac{m}{2}[\dot{x}_1^2 + \dots + \dot{z}_n^2] \lesseqqgtr \varepsilon_p$$

geknüpft sind, das Integral

$$\left.\begin{aligned} W &= \int \dots \int f(\varepsilon_p)\, d\dot{x}_1\, d\dot{y}_1\, d\dot{z}_1 \dots, d\dot{z}_n \\ &= \left(\frac{2}{m}\right)^{\frac{3n}{2}} \frac{\pi^{\frac{3n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3n}{2}\right)} \int_0^{\varepsilon_p} f(y)\, y^{\frac{3n}{2}-1}\, dy \end{aligned}\right\} \quad \dots \dots (22)$$

ist; bezeichnen wir den ganzen auf der rechten Seite stehenden Ausdruck mit $F(\varepsilon_p)$, so wird nun

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = m^{3n} F(\varepsilon_p)\, V^n$$

oder

$$-\frac{\psi}{\Theta} = log.[m^{3n} F(\varepsilon_p)] + n\, log\, V \quad \dots \dots (23)$$

Steht das Gas vom Volumen V unter dem Druck p, so muß, da die elementare, vom System geleistete Arbeit $p\,dV$ ist und ε_p von V unabhängig erscheint, nach (21):

$$\overline{R} = p = -\frac{\partial \psi}{\partial V} = \frac{n\Theta}{V} \quad \dots \dots \dots (24)$$

sein. Wird der Modul Θ proportional der absoluten Temperatur T gesetzt, so ergibt sich die Zustandsgleichung für ideale

[1]) Beweis dieser Formel am Ende des Buches. Anhang IV.

Gase. Dieselbe lautet, wenn alles auf Mol bezogen wird: $p = \frac{R.T}{V}$, wo nun R die Gaskonstante ist. Ist ferner $\mathfrak{N}$ die Avogadrosche Zahl, so wird: $p = \frac{\mathfrak{N}.\Theta}{V}$. Die Übereinstimmung verlangt, daß:

$$\Theta = \frac{R}{\mathfrak{N}} T = k.T \text{ ist} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (25)$$

13. Kap. Nicht ideale einatomige Gase.

Der angegebene Weg, den Druck p aus der Beziehung

$$p = -\frac{\partial \psi}{\partial V_T}$$

zu finden, wird von Ornstein auch verwendet, um die (gewöhnliche) Zustandsgleichung für einatomige nicht ideale Gase, deren Partikeln wir uns als gleich große Kugeln vom Durchmesser σ denken wollen, zu erlangen.

Für nicht ideale einatomige Gase greifen zwei Abweichungen vom ersten Falle Platz:

a) Die Wirkung von zwei Molekülen aufeinander verschwindet nicht, d. h. ε_q ist nicht Null und ε_p nicht $= \varepsilon$, sondern $\varepsilon_p = \varepsilon - \varepsilon_q$.

b) Jedes einzelne Molekül nimmt einen besonderen Raum für sich ein, in welchen andere Moleküle nicht eindringen können.

Wir haben wiederum, wenn wir der bequemen Schreibweise wegen: $\frac{1}{k.T} \equiv h$ setzen, ψ definiert durch

$$\begin{aligned} e^{-h\psi} &= \int e^{-h\varepsilon}\, d\lambda \\ &= m^{3n} \int \cdots \int e^{-h\,\varepsilon_p}\, d\dot{x}_1 \ldots d\dot{z}_n \int \ldots \int e^{-h\varepsilon_q}\, dx_1 \ldots dz_n \quad (26) \end{aligned}$$

Das sich auf die Geschwindigkeiten beziehende Integral enthält V, wonach wir später zu differenzieren haben, nicht, so daß Ornstein[1]) die obige Gleichung in der Form:

$$e^{-h\psi} = C \int \ldots \int e^{-h\varepsilon_q}\, dx_1 \ldots dz_n$$

schreibt, wo C eine Konstante vorstellt.

Wie sich zeigen wird (S. 33), hat ε_q den Durchschnittswert

$$\bar{\varepsilon}_q = -\frac{\alpha . n^2}{V},$$

wo α eine das betreffende Gas charakterisierende Konstante ist.

---

[1]) Ornstein, l. c., S. 62.

Es wird nun:

$$e^{-h\psi} = C.e^{+\frac{\alpha h n^2}{V}}\int\ldots\int dx_1\ldots dz_n = Ce^{\frac{\alpha h n^2}{V}}K$$

oder

$$-h\psi = log\,C + \frac{\alpha h n^2}{V} + log\,K,$$

wenn K das Integral

$$K \equiv \int\ldots\int dx_1\ldots dz_n$$

bezeichnet.

Nun ist die Bedingung dafür, daß zwei Kugeln a und b sich nicht durchdringen, die, daß die Distanz ihrer Mittelpunkte höchstens gleich σ, dem Durchmesser einer solchen Kugel wird. Das Volumen $\beta = \frac{4}{3}\pi\sigma^3$ heißt daher die Deckungssphäre. Ist die Kugel a da, so bleibt für eine zweite Kugel b nur mehr als durchfegbarer Spielraum: $V-\beta$. Sind die Kugeln a und b da, so rechnet man angenähert[1]) den durchfegbaren Spielraum für eine dritte Kugel c: $V-2\beta$, d. h. es wird:

$$\iiint dx_1\,dy_1\,dz_1 = V,$$

$$\iiint dx_2\,dy_2\,dz_2 = V-\beta,$$

$$\iiint dx_3\,dy_3\,dz_3 = V-2\beta \text{ usw.}$$

und

$$K = V^n\left[1-\frac{\beta}{V}\right]\left[1-\frac{2\beta}{V}\right]\ldots\left[1-\frac{(n-1)\beta}{V}\right] = V^n\prod_{\nu=1}^{\nu=n-1}\left(1-\frac{\nu\beta}{V}\right)$$

oder:

$$log\,K = n\,log\,V + \sum_{\nu=1}^{n=1} log\left(1-\frac{\nu\beta}{V}\right).$$

Unter der Voraussetzung, daß auch $z = \frac{(n-1)\beta}{V}$ sehr klein bleibt, können wir die Formel: $log[1-z] = -z$ verwenden und finden:

$$-h\psi = log\,C + \frac{\alpha h n^2}{V} + n\,log\,V - \frac{n(n-1)}{1}\frac{\beta}{V}.$$

---

[1]) Genauer $V-2\beta+\frac{17}{32}\frac{\beta^2}{V}$ (Boltzmann, Gastheorie, S. 167).

Die Beziehung $p = -\frac{\partial \psi}{\partial V}$ ergibt schließlich:

$$h \cdot p = -\frac{\alpha h n^2}{V^2} + \frac{n}{V} + \frac{n(n-1)}{2} \frac{\beta}{V^2}$$

oder

$$p + \frac{\alpha n^2}{V^2} = \frac{n k T}{V}\left[1 + \frac{b}{V}\right] \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (27)$$

wenn $\frac{n-1}{2} \beta \equiv b$ ist.

Dies ist aber bis auf Glieder höherer Ordnung die von van der Waals gefundene Form der Zustandsgleichung. Faßt man mit Planck[1]) die obige

$$\sum_{1}^{n-1} log\left(1 - \frac{\nu \beta}{V}\right)$$

als ein Integral auf, so erhält man die von ihm (S. 646) gegebene Zustandsgleichung.

14. Kap. Durchschnittswert der potentiellen Energie.

Es obliegt uns noch die Aufgabe, zu zeigen, daß der Durchschnittswert

$$\bar{\varepsilon}_q = -\frac{\alpha n^2}{V} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (28)$$

ist. Es sei das Potential auf das Atom a, herrührend vom Atom b, gegeben durch $\varphi(r_b)$ und ebenso das vom Atom c auf a gegeben durch $\varphi(r_c)$ usw. Dann wird, wenn wir nur einen kleinen Raum τ ins Auge fassen, das Potential aller in τ enthaltenen Atome auf a gleich

$$\sum^{\tau} \varphi(r)$$

sein. Da $-\frac{\partial \varphi}{\partial r}$ die wirkende Kraft wiedergibt, so wird diese eine „Abstoßung" vorstellen, falls $\frac{\partial \varphi}{\partial r}$ negativ ist. Diese Kraft zwischen zwei Atomen nimmt mit wachsender Entfernung derselben sehr rasch ab, und wir können durch Hinzufügen einer additiven Konstanten immer bewirken, daß für $r = \infty$, $\varphi = 0$ wird.

---

[1]) M. Planck, Über die kanonische Zustandsgleichung einatomiger Gase. Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 1908, S. 633—647.

Ist nun v das Volumen eines Atoms und ν die Zahl der Atome in dem kleinen Raume τ, so wird bei gleichförmiger Anordnung $\nu = \frac{\tau}{v}$ sein.

Wie erwähnt, stellt

$$\sum_r \varphi(r)$$

das Potential der in τ befindlichen ν Atome (eigentlich sind es $\nu - 1$ Atome) auf a vor; die gleiche Summe müssen wir erhalten, wenn wir das Potential für b oder c usw. suchen. Das gesamte Potential U_ν aller in τ befindlichen Atome aufeinander wird demnach gleich

$$U_\nu = \frac{\nu}{2} \sum_r \varphi(r)$$

sein. Der Faktor $1/2$ ist nötig, damit jede Kombination von je zwei Atomen nur einmal vorkommt.

Wir führen im Raumgebiete τ Polarkoordinaten r, ϑ, ω, deren Ursprung im Atom a liege, ein, so daß bekanntlich

$$d\tau = r^2 \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\omega$$

wird. Da nun die Anzahl der Atome im Raume $d\tau$ durch $\frac{d\tau}{v}$ ausgedrückt wird, so erhalten wir für

$$\sum_r \varphi_r = \frac{1}{v}\int \varphi_r \,.\, d\tau = \frac{1}{v}\iiint \varphi_r r^2 \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\omega = \frac{4\pi}{v}\int_\sigma^\infty \varphi_r \,.\, r^2 \, dr.$$

Damit das Integral endlich bleibt, muß φ_r für unendliche Werte von r stärker als $\frac{1}{r^3}$ verschwinden.

Nennen wir:

$$-2\pi \int_\sigma^\infty \varphi(r) r^2 \, dr = \alpha,$$

so stellt α eine von der Natur des Gases abhängige Konstante vor, die positiv oder negativ ist, je nachdem sich die Atome anziehen oder abstoßen. Es wird nun

$$\sum \varphi(r) = -\frac{2\alpha}{v}$$

und wegen

$$\nu = \frac{\tau}{v}, \quad U_r = \frac{1}{2}\nu \sum \varphi(r) = -\frac{\nu\alpha}{v} = -\frac{\alpha\tau}{v^2}.$$

Bezeichnen wir wieder mit n die Anzahl der Atome im ganzen Volumen V, so daß wegen der im Gleichgewichtszustande gleichmäßigen Verteilung $v = \frac{V}{n}$ wird, so finden wir das Potential U aller in V befindlichen Atome aufeinander aus:

$$\bar{\varepsilon}_q = \sum U_\nu = \sum \frac{\nu}{2} \sum \varphi(r) = -\frac{\alpha}{v^2} \sum \tau = -\frac{\alpha V}{v^2}$$

$$= -\frac{\alpha n}{v} = -\frac{\alpha n^2}{V},$$

wo also v das mittlere Atomvolumen und $V = nv$ das Volumen des ganzen Gases vorstellt. Es wird sich bald zeigen, daß die statistische Mechanik selbst einen genaueren Wert für $\bar{\varepsilon}_q$ liefert.

Nach der angegebenen Methode hat Ornstein noch weitere Zustandsgleichungen abgeleitet.

15. Kap. Weitere Scharmittel.

Man kommt schneller zum Ziele und findet einige allgemeinere Beziehungen, wenn man gewisse, öfters auftretende Integrale, wie:

$$K_0 = \int \ldots \int e^{-h\varepsilon_q} . dx_1 \ldots dz_n \quad (29)$$

$h = 1 : kT$, und

$$J_0 = \int \ldots \int e^{-h\varepsilon_p} . d\dot{x}_1 \ldots d\dot{z}_n \quad (30)$$

in ihrem weiteren Verhalten verfolgt. Man erhält hieraus sofort:

$$-\frac{\partial K_0}{\partial h_V} = \int \ldots \int e^{-h\varepsilon_q} . \varepsilon_q . dx_1 \ldots dz_n = K_1 \quad (31)$$

und

$$-\frac{\partial J_0}{\partial h_V} = \int \ldots \int e^{-h\varepsilon_p} . \varepsilon_p . d\dot{x}_1 \ldots d\dot{z}_n = J_1 \quad (32)$$

Für die Mittelwerte $\bar{\varepsilon}_q$ und $\bar{\varepsilon}_p$ ergeben sich leicht die Beziehungen:

$$\bar{\varepsilon}_q = \frac{K_1}{K_0} = -\frac{\partial \log K_0}{\partial h} \quad (33)$$

$$\bar{\varepsilon}_p = \frac{J_1}{J_0} = -\frac{\partial \log J_0}{\partial h} \quad (34)$$

desgleichen hat man für den Mittelwert von $\overline{\frac{\partial \varepsilon_q}{\partial r_1}}$, wenn r_1 einen Parameter bedeutet, für ein einatomiges Gas:

$$\overline{\frac{\partial \varepsilon_q}{\partial r_1}} = \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{kT}} . \frac{\partial \varepsilon_q}{\partial r_1} d\lambda$$

$$= m^{3n} e^{+h\psi} \int \ldots \int e^{-h\varepsilon_p} d\dot{x}_1 \ldots d\dot{z}_n \int \ldots \int e^{-h\varepsilon_q} \frac{\partial \varepsilon_q}{\partial r_1} dx_1 \ldots dz_n.$$

Das erste Integral ist J_0 und das zweite gleich: $-\frac{1}{h}\frac{\partial K_0}{\partial r_1}$, so daß

$$\overline{\frac{\partial \varepsilon_q}{\partial r_1}} = -\frac{1}{h} m^{3n} \cdot e^{+h\psi} \cdot J_0 \cdot \frac{\partial K_0}{\partial r_1}$$

wird; da aber nach Gleichung (18) stets

$$1 = m^{3n} e^{+h\psi} \cdot J_0 \cdot K_0$$

ist, so resultiert die handliche Form:

$$-\overline{\frac{\partial \varepsilon_q}{\partial r_1}} = +kT\frac{\partial \log K_0}{\partial r_1} = R_1 \quad \ldots \ldots \quad (35)$$

Um die Fruchtbarkeit der gewonnenen Beziehungen zu erläutern, möge an der Hand der Gleichung (35) die Zustandsgleichung: $p = kT\frac{\partial \log K_0}{\partial V}$ in der von Reinganum[1]) gegebenen Form gefunden werden. Es handelt sich also um die Bestimmung des Integrals K_0 [Gleichung (29)], wozu wir einen unseres Wissens zuerst von Ornstein vorgeschlagenen Weg benutzen wollen. Im Integral K_0 tritt die potentielle Energie $\varepsilon_q = -\varphi(r)$ auf, wo nun r die Distanz von zwei Atomen vorstellt.

Diese Distanz wird am kleinsten, d. i. $r = \sigma$, wenn sich die zwei Atome berühren: dann ist $\varphi(\sigma) = C$, d. i. einer positiven Konstanten gleich. Wird r nur etwas größer als der Durchmesser σ, also z. B. $r = \sigma + d$, so hört jede Wirkung der zwei Atome aufeinander auf oder es ist $\varphi(\sigma + d) = 0$.

Wir erkennen, daß wir die Fälle, wo $r > \sigma + d$ ist, zu trennen haben von denen, in denen r zwischen σ und $\sigma + d$ bleibt, d. i. $\sigma < \tau < \sigma + d$ ist. Zur Ermittlung des Integrals

$$K_0 = \int \ldots \int e^{-h\varepsilon_q} dx_1 dy_1 \ldots dz_n$$

denken wir uns diese Konfiguration in n Räume ausgebreitet und sie in Elemente

$$dV_1 = dx_1 dy_1 dz_1, \quad dV_2 = dx_2 dy_2 dz_2, \ldots$$

verteilt: dV_μ sei irgend ein Element im μten Raume. Das Integral wird als eine Summe von (aus je n Faktoren bestehenden) Produkten aufgefaßt, wobei in einem solchen Produkte von jedem Raume je ein Faktor hinzutritt.

---

[1]) Reinganum, Drudes Ann. **6**, 553 (1901); Jaeger, Kinetische Gastheorie, S. 85.

Der Mittelpunkt eines Atoms P_1 liege im ersten Raume. Beschreibt man um einen Punkt P_1', der im zweiten Raume liegt und dem Punkte P_1 entspricht, Kugeln mit den Radien σ und $\sigma + d$ und liegt dV_2 außerhalb der Sphäre mit dem Radius $\sigma + d$, so wird

$$e^{+h \cdot \varphi(\sigma + d)} = e^0 = 1,$$

und der zweite Raum trägt in diesem Falle zu dem ins Auge gefaßten Produkte nur den Faktor dV_2 bei.

Liegt aber dV_2 so, daß für dasselbe $\sigma < r < \sigma + d$ wird, so erscheint als Beitrag: $dV_2 e^{h\varphi(\nu)}$.

So kann man weiter bis zum $n$ten Raume gehen. Hat man in den $(n-1)$ vorangehenden Räumen bestimmte Elemente gewählt, so daß das Produkt den Wert B_{n-1} hat, und ist dV_n im $n$ten Raume außerhalb der $(n-1)$ Kugeln, die mit $r = \sigma + d$ um Punkte beschrieben wurden, die mit den $(n-1)$ in den vorangehenden Räumen gewählten Punkten übereinstimmen, und sieht man übrigens vom Schneiden dieser Kugeln ab, so ist die Summe aller auf diese Weise entstandenen Produkte:

$$B_{n-1}\left[V - (n-1)\tfrac{4}{3}\pi(\sigma + d)^3\right];$$

für jene dV_n, bei denen $\sigma < r < \sigma + d$ ist, wird die Summe der auf diese Weise entstandenen Produkte:

$$+ B_{n-1}(n-1)\, 4\pi \int_{\sigma}^{\sigma + d} r^2 e^{+h\varphi(r)}\, dr,$$

wie man erkennt, wenn man die Kugelschalen zwischen den Radien σ und $\sigma + d$ ins Auge faßt.

Für die Summe von allen diesen Produkten erhält man:

$$B_{n-1}\left[V - (n-1)\tfrac{4}{3}\pi(\sigma + d)^3 + (n-1)\, 4\pi \int_{\sigma}^{\sigma + d} r^2 e^{+h\varphi(r)}\, dr\right]$$

oder es ist, wie immer wir die Elemente in den $(n-1)$ vorangehenden Räumen wählen:

$$K_0(n, V) = K_0(n-1, V)\left[V - (n-1)\tfrac{4}{3}\pi(\sigma + d)^3 + (n-1)\, 4\pi \int_{\sigma}^{\sigma + d} r^2 e^{+h\varphi(r)}\, dr\right]$$

und schließlich:

$$K_0(n, V) = \prod_{\nu=1}^{n}\left[V - (\nu - 1)\tfrac{4}{3}\pi(\sigma + d)^3 + (\nu - 1)\, 4\pi \int_{\sigma}^{\sigma + d} r^2 e^{+h\varphi(r)} \cdot dr\right].$$

Setzen wir wieder $log(1+x) = x$ für sehr kleine x und nehmen wir für $n(n-1) = n^2$, so wird:

$$log K_0 = n \, log \, V - \frac{n^2}{V} \frac{2}{3} \pi (\sigma + d)^3 + \frac{n^2}{V} 2\pi \int_{\sigma}^{\sigma+d} e^{+h\varphi(r)} \cdot r^2 \, dr \qquad (36)$$

Wird das letzte Integral teilweise integriert und $\varphi(\sigma + d) = 0$ sowie $\varphi(\sigma) = C$ genommen, so wird

$$log K_0 = n \, log \, V - \frac{2\pi}{3} \frac{n^2}{V} \sigma^3 e^{hC} - \frac{2\pi}{3} \frac{n^2 h}{V} \int_{\sigma}^{\sigma+d} e^{h\varphi(r)} \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} r^3 \, dr \quad (37)$$

Nun soll [nach (35)] der Druck

$$p = + \frac{1}{h} \frac{\partial \, log K_0}{\partial V}$$

sein. Benutzen wir hierzu die zuletzt gewonnene Gleichung (37) und setzen zur Abkürzung (wegen $h \equiv 1 : kT$):

$$\int_{\sigma}^{\sigma+d} e^{+\frac{\varphi(r)}{T}} \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} r^3 \, dr = f(T) \quad \cdots\cdots\cdots \quad (38)$$

so resultiert die von Reinganum angegebene Zustandsgleichung:

$$p - \frac{2\pi}{3} \frac{n^3}{V^2} f(T) = \frac{nT}{V} \left[1 + \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \frac{n}{V} e^{\frac{C}{kT}} \right] \quad \cdots \quad (39)$$

16. Kapitel.
Die mittlere potentielle Energie abhängig von der Temperatur.

Wir können bei dieser Gelegenheit nach Formel (33), wonach

$$\bar{\varepsilon}_q = - \frac{\partial \, log K_0}{\partial h}$$

ist, einen Wert für die mittlere potentielle Energie erhalten. Verwenden wir hierzu die Gleichung (37), indem wir diese nach h differenzieren, und setzen:

$$\alpha_1 = 2\pi \int_{\sigma}^{\sigma+d} e^{h\varphi(r)} \varphi(r) r^2 \, dr \quad \cdots\cdots\cdots \quad (40)$$

so wird:

$$\bar{\varepsilon}_q = - \frac{\alpha_1 n^2}{V} \cdot \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (40')$$

Dieser Ausdruck ist wohl ähnlich dem oben in (28) gegebenen, fällt aber mit demselben nur dann zusammen, wenn $T = \infty$, d. i. $h = 0$ wäre. Unser Ausdruck für die mittlere potentielle Energie: $\bar{\varepsilon}_q = -\alpha_1 n^2 / V$ lehrt uns, daß diese Größe wegen α_1 im gewissen Grade auch von der Temperatur abhängig ist.

17. Kap. Mittelwert der kinetischen Energie.

a) Als weitere Anwendung der Lehre von der Bildung der Mittelwerte wollen wir, eine kanonische Verteilung voraussetzend, für ein einatomiges Gas, für das also allgemein die kinetische Energie ε_p gegeben ist, durch

$$\varepsilon_p = \frac{m}{2}\left[\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2 + \cdots + \dot{z}_n^2\right]$$

vorerst den Mittelwert des ersten Postens dieser Summe bestimmen. Nach der Regel:

$$\overline{\varphi} = \frac{\int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{kT}} \varphi\, d\lambda}{\int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{kT}} d\lambda},$$

wobei $d\lambda$ gleich $m^{3n}\, d\dot{x}_1 \ldots d\dot{z}_n\, dx_1 \ldots dz_n$ ist, wird der Mittelwert $\overline{\dot{x}_1^2}$ sein:

$$\overline{\dot{x}_1^2} = \frac{m^{3n} e^{\frac{\psi}{kT}} \int e^{-\frac{m}{2kT}\dot{x}_1^2} \dot{x}_1^2\, d\dot{x}_1 \int e^{-\frac{m}{2kT}\dot{y}_1^2} d\dot{y}_1 \ldots \int e^{-\frac{m}{2kT}\dot{z}_n^2} d\dot{z}_n \,.\int e^{-\frac{\varepsilon_q}{kT}} dx_1 \ldots dz_n}{m^{3n} e^{\frac{\psi}{kT}} \int e^{-\frac{m}{2kT}\dot{x}_1^2} d\dot{x}_1 \int e^{\frac{m}{2kT}\dot{y}_1^2} d\dot{y}_1 \ldots \int e^{-\frac{m}{2kT}\dot{z}_n^2} d\dot{z}_n \,.\int e^{-\frac{\varepsilon_q}{kT}} dx_1 \ldots dz_n}$$

Diese Zerlegung in Faktoren setzt voraus, daß entweder alle Grenzen konstant sind oder daß die Grenzen für die Koordinaten unabhängig von den Geschwindigkeiten, und die Grenzen für die verschiedenen Geschwindigkeiten untereinander sowohl als von den Koordinaten unabhängig sind.

Es kürzen sich dann im Zähler und Nenner eine Reihe von Faktoren, und es bleibt, da die Geschwindigkeit $\dot{x}_1$ alle Werte annehmen soll:

$$\overline{\dot{x}_1^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT}\dot{x}_1^2} \dot{x}_1^2\, d\dot{x}_1}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT}\dot{x}_1^2} d\dot{x}_1} = \frac{T}{m}\,^{1)}.$$

---

1) Im Anhang III wird bewiesen, daß $\int_0^\infty e^{-Kx^2} dx$ gleich $\frac{\sqrt{\pi}}{2} K^{-1/2}$ und $\int_0^\infty e^{-Kx^2} . x^2 . dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4} K^{-3/2}$ ist, so daß man $K \equiv \frac{m}{2T}$ zu setzen hat.

Es ist nämlich der Nenner gleich $\frac{\sqrt{\pi}}{3}\left[\frac{m}{2kT}\right]^{-1/2}$ und der Zähler gleich $\frac{\sqrt{\pi}}{4}\left[\frac{m}{2kT}\right]^{-3/2}$, somit der Quotient $\frac{kT}{m}$, oder es ist der Mittelwert

$$\underline{\frac{m}{2}\overline{\dot{x}_1^2} = \frac{kT}{2}},$$

d. h. diese Partialmenge des ersten Punktes hat in einem und demselben Moment in allen Systemen einen mittleren konstanten Wert $= \frac{kT}{2}$.

Natürlich ist auch $\overline{\frac{m}{2}\dot{y}_1^2} = \overline{\frac{m}{2}\dot{z}_1^2} = \frac{kT}{2}$ und demnach die mittlere kinetische Energie des ersten Punktes gleich:

$$\frac{m}{2}\left[\overline{\dot{x}_1^2} + \overline{\dot{y}_1^2} + \overline{\dot{z}_1^2}\right] = \tfrac{3}{2}kT.$$

Ein bestimmter materieller Punkt, z. B. der erste, hat also sowohl in jenen Systemen der Menge, welche irgend eine bestimmte Konfiguration haben, als auch in allen Systemen der Menge im Mittel die kinetische Energie $\frac{3}{2}kT$.

Da diese Teilenergie $n$mal auftritt, so wird

$$\bar{\varepsilon}_p = \tfrac{3}{2}nkT = \tfrac{3}{2}n\Theta \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (41)$$

wenn n die Zahl der Punkte ist.

Dies ist gleich wahr, ob wir den Durchschnitt für die ganze Gesamtheit nehmen oder ihn auf eine einzelne Konfiguration beschränken [1]).

b) Wollen wir die Frage allgemeiner fassen, uns also nicht auf ein System von Punkten beschränken, sondern gleich eine Mehrheit von Molekülen voraussetzen, so seien wie früher mit q die Koordinaten und mit p die Impulse eines konservativen Systems von n Freiheitsgraden bezeichnet. Weil die kinetische Energie eines Systems ε_p eine quadratische Form der q bzw. der Impulse p ist, so muß nach Eulers Satz:

$$\varepsilon_p = \left(\frac{1}{2}p_1\frac{\partial\varepsilon_p}{\partial p_1}\right) + \cdots + \left(\frac{1}{2}p_n\frac{\partial\varepsilon_p}{\partial p_n}\right)$$

---

[1]) Vorgreifend sei erwähnt, daß die sogenannte kanonische Zustandsgleichung — Entropie gleich Funktion der Energie ε_p und des Volumens V zu dem gleichen Schluß $\bar{\varepsilon}_p = \frac{3}{2}nkT$ führt.

sein, welche Summe n Posten enthält und wo rechts statt ε_p auch ε gesetzt werden kann.

Der Mittelwert des ersten Postens wird für irgend eine gegebene Konfiguration:

$$\overline{\frac{1}{2}\, p_1 \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial p_1}} = \frac{\int \ldots \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{kT}} \frac{1}{2}\, p_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1}\, dp_1\, dp_2 \ldots dp_n}{\int \ldots \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{kT}}\, dp_1 \ldots dp_n}.$$

Im Zähler setzen wir $\frac{\psi - \varepsilon}{kT} = -S$, so daß

$$\frac{1}{kT} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1} = \frac{\partial S}{\partial p_1}$$

und der Zähler gleich

$$\frac{T}{2} \int \ldots \int p_1\, e^{-S} \frac{\partial S}{\partial p_1}\, dp_1, dp_2 \ldots dp_n$$

wird; durch teilweises Integrieren findet man, daß

$$\int p_1\, e^{-S} \frac{\partial S}{\partial p_1}\, dp_1 = \Big| -p_1\, e^{-S} \Big| + \int e^{-S}\, dp_1$$

ist. Durchlaufen die p bei konstanten q alle Werte von $p = -\infty$ bis $p = +\infty$, so verschwindet das erste Glied rechts und der Zähler wird

$$+\frac{kT}{2} \int e^{-S}\, dp_1 \ldots dp_n,$$

so daß der Mittelwert

$$\overline{\frac{1}{2}\, p_1 \frac{d\varepsilon_p}{\partial p_1}} = \frac{kT}{2}$$

wird; da ε_p aus n solchen Posten besteht, so wird wiederum

$$\overline{\varepsilon_p} = \frac{n\,k\,T}{2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (42)$$

In dieser Formel bedeutet n die Anzahl der Freiheitsgrade; diese Formel steht in Übereinstimmung mit der früheren (Gl. 41), denn dort war die Anzahl der Koordinaten bzw. der Momente mit $3\,n$ bezeichnet. Für einen Freiheitsgrad entfällt eine mittlere kinetische Energie $= \frac{1}{2} k\,T$ [Gleichverteilungssatz].

18. Kap. Einführung der Momentoide, Gleichverteilungssatz.

Der vorgeschlagene Gedankengang läßt noch eine weitere Verallgemeinerung (Gibbs, S. 50) zu. Es geschieht dies durch Einführung linearer Funktionen der Impulse p. Sei z. B.:

$$b_{11} p_1 + b_{12} p_2 + \cdots b_{1n} p_n = u_1 \ldots$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$b_{n1} p_1 + b_{n2} p_2 \ldots b_{nn} p_n = u_n,$$

wo die u_i Momentoide genannt werden. Die Koeffizienten b_{rs} sollen nur die Koordinaten q enthalten, so daß demnach

$$\frac{\partial u_r}{\partial p_s} = \text{Funktion } (q)$$

sein wird. Nun ist $2\,\varepsilon_p$ eine homogene, quadratische Form der p und ist unfähig, negative Werte anzunehmen. Wir können daher $2\,\varepsilon_p$ als Summe der Quadrate dieser Momentoide darstellen[1]), d. i.:

$$2\,\varepsilon_p = u_1^2 + u_2^2 + \cdots u_n^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (43)$$

setzen, und es sind nun in unsere Integrale statt der p die u einzuführen.

Weil, wie erwähnt, $\frac{\partial u_r}{\partial p_s} = f(q)$ ist, so muß auch die Funktionaldeterminante:

$$\frac{\partial (p_1 p_2 \ldots p_n)}{\partial (u_1 u_2 \ldots u_n)} = f(q)$$

sein. Diese Determinante soll, was durch entsprechende Wahl der Indices stets erreicht werden kann, mit positiven Zeichen genommen werden.

Es wird das Element

$$dp_1\, dp_2 \ldots dp_n = \frac{\partial (p_1 p_2 \ldots p_n)}{\partial (u_1 u_2 \ldots u_n)} du_1 \ldots du_n.$$

Der Zähler im Mittelwert von $\frac{1}{2} u_1^2$ wird gleich:

$$\int \ldots \int e^{\frac{\psi - \varepsilon_q}{kT}} e^{-\frac{1}{2kT}\left[u_1^2 + \cdots u_n^2\right]} \frac{1}{2} u_1^2 \frac{\partial (p_1 \ldots p_n)}{\partial (u_1 \ldots u_n)} du_1 \ldots du_n\, dq_1 \ldots dq_n$$

und läßt sich wieder in Faktoren zerlegen.

---

[1]) So ist z. B. für zwei Variable: $2\,\varepsilon_p = a_{11} p_1^2 + 2\, a_{12} p_1 p_2 + a_{22} p_2^2$ $= a_{11} \left[p_1^2 + 2 \frac{a_{12}}{a_{11}} p_1 p_2 + \frac{a_{22}}{a_{11}} p_2^2\right] = \left[\sqrt{a_{11}} \cdot p_1 + \frac{a_{12}}{\sqrt{a_{11}}} p_2\right]^2 - \frac{a_{12}^2}{a_{11}} p_2^2$ $+ a_{22} p_2^2 = u_1^2 + u_2^2$, wenn $u_1 = \sqrt{a_{11}} \cdot p_1 + \frac{a_{12}}{a_{11}} p_2$ und $u_2 = p_2 \sqrt{a_{22} - \frac{a_{12}^2}{a_{11}}}$ gesetzt wird.

Wie erwähnt, sind die u lineare Funktionen der p; durchlaufen letztere (bei konstantem q) alle Werte von $p = -\infty$ bis $p = +\infty$, so werden die u den Weg von $u = -\infty$ bis $u = +\infty$ einmal und nur einmal (in dem einen oder entgegengesetzten Sinne) durchlaufen.

Es wird also schließlich:

$$\overline{\tfrac{1}{2} u_1^2} = \frac{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u_1^2}{2T}} \tfrac{1}{2} u_1^2 \, du_1}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u_1^2}{2T}} du_1} = \tfrac{1}{2} T$$

oder, genau wie früher, $\overline{\varepsilon_p} = \frac{n}{2} k T$.

19. Kap. Sehr viele Freiheitsgrade.

Ist die Gesamtheit der Systeme kanonisch, also nach dem Gesetz für die Dichte $\varrho = N . e^{\frac{\psi - \varepsilon}{kT}}$ verteilt und die Zahl n der Punkte sehr groß — etwa wie die Zahl der Atome in einem Körper —, so läßt sich zeigen, daß der Wert der Energie ε in den verschiedenen Systemen nur sehr geringe Änderungen aufweist.

Dies möge, da $\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_q$ ist, zuerst für die kinetische Energie ε_p gezeigt werden[1]).

Von den n Punkten wollen wir die Gruppe der k ersten Punkte absondern und uns vorstellen, daß k sowie n eine sehr große Zahl sei; dann wird das Phasenvolumen $d\lambda = m^{3n} . d\mu \, d\nu$, wenn wir

$$d\mu = d\dot{x}_1 \, d\dot{y}_1 \, d\dot{z}_1 \ldots d\dot{z}_k$$

und

$$d\nu = dx_1 \ldots dz_n . d\dot{x}_{k+1} \ldots d\dot{z}_n$$

annehmen.

Zerlegen wir die kinetische Energie ε_p analog in

$$\varepsilon_p = u + v,$$

wo u sich auf die Geschwindigkeiten der k ersten Punkte beziehen soll und demnach

$$u = \frac{m}{2} [\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \cdots \dot{z}_k^2]$$

---

[1]) Teilweise nach H. A. Lorentz, S. 284. Hier ist übrigens nur von einatomigen Gasen der Einfachheit wegen die Rede, da die Verallgemeinerung leicht ist. (Das hier auftretende k ist natürlich verschieden von dem k in $\Theta = k . T$.)

ist, so ist die Anzahl jener Systeme, die in $d\lambda$ liegen, gleich

$$\varrho\, d\lambda = (N m^{3n} e^{\frac{\psi - v - \varepsilon_q}{\Theta}} dv) . e^{-\frac{u}{\Theta}} d\mu$$

und die Integration $\int \varrho\, d\lambda$ gibt natürlich, über alle Phasen ausgedehnt, wieder N, die ganze Zahl aller Systeme. Führt man die Integration zuerst über die in dv enthaltenen Phasen aus, nennt das Resultat derselben $N.C$ und setzt zur Abkürzung $\frac{1}{\Theta} = h$, so kann man schreiben:

$$N = \int \varrho\, d\lambda = N C \int e^{-uh} d\mu.$$

Dabei hat sich die Integration über alle Geschwindigkeiten zu erstrecken, die der Bedingung:

$$0 < u = \frac{m}{2} [\dot{x}_1^2 + \cdots \dot{z}_k^2]$$

genügen.

Es wird [1])

$$G = \int e^{-hu} d\mu = \left(\frac{2}{m}\right)^{\frac{3k}{2}} \frac{\pi^{\frac{3}{2}k}}{\Gamma\left(\frac{3k}{2}\right)} \int_0^u e^{-hy}\, y^{\frac{3k}{2}-1} dy = f(u).$$

Differenzieren wir dieses Integral nach der oberen Grenze, so erhalten wir:

$$\frac{\partial G}{\partial u} \cdot du = \left(\frac{2}{m}\right)^{\frac{3k}{2}} \cdot \frac{\pi^{\frac{3k}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3k}{2}\right)}\, e^{-hu} . u^{\frac{3k}{2}-1} du$$

und die Anzahl dN_u der Systeme, in denen die k Punkte zusammen eine kinetische Energie haben, die zwischen u und $u + du$ liegt, ist gegeben durch:

$$dN_u = N C \cdot \left(\frac{2}{m}\right)^{\frac{3k}{2}} \frac{\pi^{\frac{3k}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3k}{2}\right)}\, e^{-hu} u^{\frac{3k}{2}-1} du \quad . \; . \; . \; . \quad (44)$$

Setzen wir $\frac{3}{2}k - 1 = q$ und führen statt u die Veränderliche $w = \frac{h}{q} u$ ein, so finden wir, wenn mehrere von w unabhängige Faktoren in einen vereinigt werden:

$$dN_u = dN_w = Const. [w\, e^{-w}]^q\, dw.$$

---

[1]) Anhang III, Liouvilles Integral.

Nun ist die Größe $w e^{-w}$ ein Maximum für $w = 1$ und wird Null sowohl für $w = 0$ als auch für $w = \infty$. Zu $w = 1$ gehört $u = \frac{q}{h}$ oder, weil $q = \frac{3}{2} k - 1$ gerade so wie k sehr groß ist,

$$u = \frac{1}{h} \frac{3}{2} k = \frac{3}{2} k \Theta,$$

also analog der Gl. (41), da nun k die Zahl der Punkte ist.

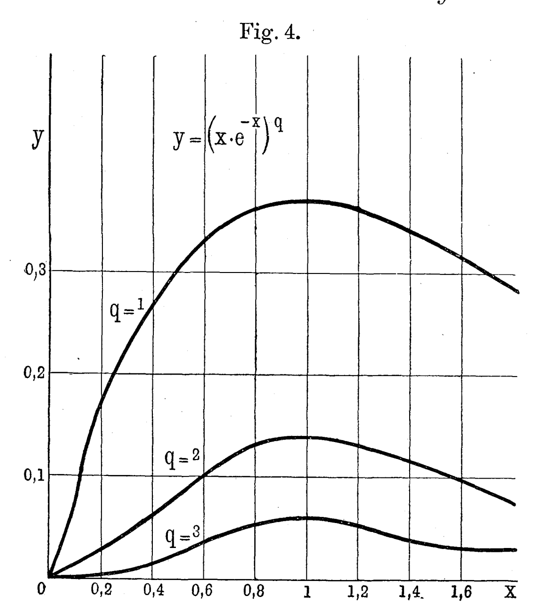
Es hat also der Faktor von du dann ein Maximum, wenn $u = \frac{3}{2} k . \Theta$ ist, d. h. unter allen Systemen sind diejenigen am häufigsten vertreten, in denen die ausgewählte Gruppe von k Punkten gerade jene kinetische Energie hat, die derselben im **Mittel** zukommt.

Stellt man die Funktion:

$$y = (x e^{-x})^q \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (45)$$

graphisch dar (Fig. 4), so sieht man deutlich, daß sich die Ordinaten y um so mehr an den Maximalwert $y = 1$ für $x = 1$

Fig. 4.



herandrängen, d. h. die Kurve um so flacher wird, je größer $q = \frac{3}{2} k$ ist, d. h. je größer die Zahl in der k Gruppe ist.

Ist die k Gruppe sehr zahlreich, dann wird sie in fast allen Systemen eine kinetische Energie besitzen, die gleich $\frac{3}{2} k T$ ist.

Werden statt der k Punkte alle n Punkte gewählt, so gilt der gewonnene Schluß um so mehr.

20. Kap. Streuung der Energie.

Bildet man sich (wiederum für ein einatomiges Gas) das Scharmittel der $s$ten Potenz der potentiellen Energie ε_q, so muß

$$\overline{\varepsilon_q^s} = m^{3n} e^{+h\psi} \int \dots \int e^{-h\varepsilon_p} d\dot{x}_1 \dots d\dot{z}_n \int \dots \int e^{-h\varepsilon_q} . \varepsilon_q^s . dx_1 \dots dz$$
$$= m^{3n} e^{+h\psi} . J_0 K_s$$

sein, wenn allgemein

$$J_s = \int \dots \int e^{-h\varepsilon_p} . \varepsilon_p^s \, d\dot{x}_1 \dots d\dot{z}_n$$

und

$$K_s = \int \dots \int e^{-h\varepsilon_q} \varepsilon_q^s \, dx_1 \dots dz_n$$

gesetzt werden. Da immer

$$1 = m^{3n} e^{+h\psi} J_0 K_0$$

ist, so wird

$$\overline{\varepsilon_q^s} = \frac{K_s}{K_0} \qquad (46)$$

Differenziert man aber das Integral, welches K_0 darstellt, $s$mal nach h, so erhält man:

$$K_s = (-1)^s \frac{\partial^s K_0}{\partial h^s} \qquad (47)$$

und demnach ist:

$$\overline{\varepsilon_q^s} = (-1)^s \frac{1}{K_0} \frac{\partial^s K_0}{\partial h^s} \qquad (48)$$

und speziell:

$$\overline{\varepsilon_q} = -\frac{1}{K_0} \frac{\partial K_0}{\partial h} = -\frac{\partial \log K_0}{\partial h} \qquad (49)$$

und

$$\overline{\varepsilon_q^2} = +\frac{1}{K_0} \frac{\partial^2 K_0}{\partial h^2} \qquad (50)$$

Bildet man hieraus:

$$\frac{\partial \bar{\varepsilon}_q}{\partial h} = -\frac{1}{K_0} \frac{\partial^2 K_0}{\partial h^2} + \frac{1}{K_0^2} \left(\frac{\partial K_0}{\partial h} \right)^2 = -\overline{\varepsilon_q^2} + \bar{\varepsilon}_q^2,$$

so erhält man wegen $h = 1 : kT$ das schon von Gibbs (Gl. 200) auf ähnliche Art gefundene Gesetz:

$$\overline{\varepsilon_q^2} - \bar{\varepsilon}_q^2 = -\frac{\partial \bar{\varepsilon}_q}{\partial h} = +k\Theta^2 \frac{d\bar{\varepsilon}_q}{d\Theta} \qquad (51)$$

In gleichartiger Weise vorgehend, finden wir für den Mittelwert der $s$ten Potenz der kinetischen Energie ε_p die Beziehungen:

$$\overline{\varepsilon_p^s} = \frac{J_s}{J_0} \quad \ldots \quad (52)$$

und

$$J_s = (-1)^s \frac{\partial^s J_0}{\partial h^s} \quad \ldots \quad (53)$$

so daß also

$$\overline{\varepsilon_p^s} = (-1)^s \frac{1}{J_0} \frac{\partial^s J_0}{\partial h^s} \quad \ldots \quad (54)$$

und speziell

$$\overline{\varepsilon_p} = -\frac{1}{J_0} \frac{\partial J_0}{\partial h} = -\frac{\partial \log J_0}{\partial h} \quad \ldots \quad (55)$$

und

$$\overline{\varepsilon_p^2} = \frac{1}{J_0} \frac{\partial^2 J_0}{\partial h^2} \quad \ldots \quad (56)$$

wird. Bildet man analog wie früher:

$$\frac{\partial \bar{\varepsilon}_p}{\partial h} = -\frac{1}{J_0} \frac{\partial^2 J_0}{\partial h^2} + \frac{1}{J_0^2} \left(\frac{\partial J_0}{\partial h}\right)^2 = -\overline{\varepsilon_p^2} + \bar{\varepsilon}_p^2,$$

so gelangt man zu der ebenfalls von Gibbs (l. c., Gl. 202) gegebenen Beziehung:

$$\overline{\varepsilon_p^2} - \bar{\varepsilon}_p^2 = -\frac{\partial \bar{\varepsilon}_p}{\partial h} = \Theta^2 \frac{d \bar{\varepsilon}_p}{d \Theta} \quad \ldots \quad (57)$$

die wegen: $\bar{\varepsilon}_p = \frac{1}{2} n \Theta$ sich reduziert auf:

$$\overline{\varepsilon_p^2} = [\tfrac{1}{4} n^2 + \tfrac{1}{2} n] \Theta^2.$$

Dividiert man die Gl. (57) durch

$$(\bar{\varepsilon}_p)^2 = \left(\frac{n}{2} k T\right)^2$$

und setzt man für

$$\frac{d \bar{\varepsilon}_p}{d T} = \frac{n k}{2},$$

so ergibt sich die berühmte Gibbssche Gleichung:

$$\frac{\overline{\varepsilon_p^2} - \bar{\varepsilon}_p^2}{\bar{\varepsilon}_p^2} = \frac{2}{n} \quad \ldots \quad (58)$$

In ganz gleicher Art vorgehend, bekommen wir durch Division von (51) durch $(\bar{\varepsilon}_p)^2 = \left(\frac{n}{2} k T\right)^2$ die ebenfalls von Gibbs (Gl. 210) gefundene Beziehung:

$$\frac{\overline{\varepsilon_q^2} - \bar{\varepsilon}_q^2}{\bar{\varepsilon}_p^2} = \frac{4}{k n^2} \frac{d \bar{\varepsilon}_q}{d T} = \frac{2}{n} \frac{d \bar{\varepsilon}_q}{d \bar{\varepsilon}_p} \quad \ldots \quad (59)$$

wenn $k d T = \frac{2}{n} d \bar{\varepsilon}_p$ genommen wird.

Nun versteht man unter dem Ausdruck „Fehler der Energie“ deren Abweichungen von ihrem Durchschnittswerte. Der Durchschnittswert dieser Fehler ist selbstredend Null. Als natürliches Maß solcher Fehler gilt die Quadratwurzel aus ihrem mittleren Quadrat. Nun ist:

$$\overline{\varepsilon_p^2} - \bar{\varepsilon}_p^2 = \overline{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^2}$$

und ebenso

$$\overline{\varepsilon_q^2} - \bar{\varepsilon}_q^2 = \overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^2},$$

und es gehen die Formeln (58) und (59) über in:

$$\frac{\overline{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^2}}{\bar{\varepsilon}_p^2} = \frac{2}{n} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (60)$$

und ebenso

$$\frac{\overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^2}}{\bar{\varepsilon}_p^2} = \frac{2}{n} \cdot \frac{d\,\bar{\varepsilon}_q}{d\,\bar{\varepsilon}_p} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (61)$$

Fassen wir zuerst die Gl. (60) ins Auge, so folgt sofort, daß die Differenz $(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)$ verschwindet, wenn n, die Anzahl der Freiheitsgrade, von derselben Größenordnung ist, wie die Anzahl der Moleküle in den unserer Beobachtung unterworfenen Körpern. Dasselbe gilt aber auch nach Gl. (61) für die Differenz $(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)$, da nach Gibbs der Quotient $\frac{d\,\varepsilon_q}{d\,\varepsilon_p}$ nur ausnahmsweise, für ganz spezielle Werte des Moduls Θ, größere Werte annehmen kann.

Natürlich ist unter den angegebenen Verhältnissen auch für die gesamte Energie $\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_q$ die Differenz $(\varepsilon - \bar{\varepsilon})$ gleich Null.

Aufgaben: 1. Man zeige, daß:

$$\frac{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}}{\bar{\varepsilon}_p^{\,2}} = \frac{2}{n}\,\frac{d\,\bar{\varepsilon}}{d\,\bar{\varepsilon}_p} = \frac{2}{n} + \frac{2}{n}\,\frac{d\,\bar{\varepsilon}_q}{d\,\bar{\varepsilon}_p} \quad \ldots\ldots \quad (62\,\mathrm{a})$$

ist.

2. Man entwickele die Rekursionsformel [Gibbs (Gl. 235)]:

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^{s+1}} = \frac{2\,s}{n}\,\overline{\left(\frac{\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^{s}} + \frac{2\,s}{n}\,\overline{\left(\frac{\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^{s-1}} \quad (62\,\mathrm{b})$$

und beweise, weil identisch:

$$\frac{\overline{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^0}}{\bar{\varepsilon}_p^0} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{\overline{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^1}}{\bar{\varepsilon}_p} = 0$$

ist, die Richtigkeit der Gleichungen:

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^3} = \frac{8}{n^2} \quad \text{und} \quad \overline{\left(\frac{\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^4} = \frac{48}{n^3} + \frac{12}{n^2}.$$

Ein anschauliches Beispiel für die obigen Behauptungen erbringen P. und T. Ehrenfest[1]) (S. 56 und 57, Anmerkung 176). Sie betrachten ein Gasquantum, welches aus N Punktmolekülen, die elastisch an Gleichgewichtslagen gebunden sind, besteht.

Die rechtwinkligen Koordinaten jedes Moleküls seien von seiner Gleichgewichtslage aus gerechnet.

Die Momente seien $m\xi_1$, $m\eta_1$, $m\zeta_1 \dots m\zeta_N$, wenn die griechischen Buchstaben die Geschwindigkeitskomponenten darstellen und die Massen alle einander gleichgesetzt sind.

Die gesamte potentielle und kinetische Energie ε ist dann gegeben durch

$$\varepsilon = \frac{k}{2}[x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 \dots z_N^2] + \frac{m}{2}[\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 + \cdots \zeta_N^2] \quad (63)$$

Es muß nämlich die negative Änderung der potentiellen Energie, d. i.: $= - k x_1 \, d x_1 - k y_1 \, d y_1 - \cdots k z_N d z_N =$ der gegen die elastischen Kräfte getanen Arbeit sein.

Bringt man diese Gleichung auf die Form:

$$1 = \frac{k}{2\varepsilon}[x_1^2 + \cdots z_N^2] + \frac{m}{2\varepsilon}[\xi_1^2 + \cdots + \zeta_N^2],$$

so sieht man, daß dieselbe ein Ellipsoid im $6N$ dimensionalen Raume darstellt; nimmt man für ε immer andere und andere Werte, so erkennt man, daß die Flächenschar aus einer Schar ähnlicher Ellipsoide besteht.

Wir wollen nun das Phasenvolumen für eine unendlich dünne ellipsoide Schale, die zu den Energiewerten ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ gehört, berechnen.

Zu dem Ende bestimmen wir zuerst das Phasenvolumen $V_N = m^{3N} \int \dots \int d x_1 \dots d z_N d \xi_1 \dots d \zeta_N$, welches den Werten $\varepsilon = 0$ und $\varepsilon = \varepsilon$ entspricht. Da die $6N$ Halbachsen der Reihe nach

[1]) P. und T. Ehrenfest, Enzyklop. IV, 2, II, Heft 6: Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung der Mechanik, S. 80.

$\sqrt{\frac{2\varepsilon}{k}} \cdots \sqrt{\frac{2\varepsilon}{k}}, \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \cdots \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}$ sind, so ergibt sich unter Anwendung von Gl. II, Anhang III für $s = 6N$[1])

$$V_N = (2\pi)^{3N} \left(\frac{m}{k}\right)^{\frac{3N}{2}} \varepsilon^{3N} \frac{1}{\Gamma(1+3N)} \quad \ldots\ldots \quad (64)$$

Hieraus erhält man das Phasenvolumen $d\lambda$ der ellipsoiden Schale

$$d\lambda = \frac{dV_N}{d\varepsilon} \cdot d\varepsilon = (2\pi)^{3N} \left(\frac{m}{k}\right)^{\frac{3N}{2}} \frac{3N\varepsilon^{3N-1}}{\Gamma(1+3N)} d\varepsilon \text{ [2]},$$

oder es ist, wenn $\varepsilon = R^2$ gesetzt wird,

$$d\lambda = C \, . \, R^{6N-1} dR \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (65)$$

wobei

$$C = (2\pi)^{3N} \left(\frac{m}{k}\right)^{\frac{3N}{2}} \frac{6N}{\Gamma(1+3N)} \quad \ldots\ldots \quad (66)$$

gesetzt ist.

Herrscht nun die kanonische Verteilung mit der Dichte $\varrho = N e^{\frac{\psi-\varepsilon}{kT}}$, so ist das Differential $dN = \varrho\, d\lambda = NCe^{\frac{\psi-R^2}{kT}} R^{6N-1} dR$.

Man kann ε, also auch $R = \sqrt{\varepsilon}$, so wählen, daß: $dN = \varrho\, d\lambda$ ein Maximum wird. Sucht man $z = e^{-\frac{R^2}{kT}} \, . \, R^{6N-1}$ für ein bestimmtes R zu einem Maximum zu machen, so findet man durch logarithmisches Differenzieren, daß dies eintritt, wenn

$$R^2 = \varepsilon_0 = \frac{6N-1}{2} kT \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (67)$$

ist; ε_0 heißt der **häufigste** Energiewert.

Den Wert $\bar{\varepsilon}$ für die **mittlere** Energie erhalten wir nach der bekannten Beziehung

$$\bar{\varepsilon} = \int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{kT}} \varepsilon \, d\lambda$$

mit der Bedingung

$$1 = \int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{kT}} d\lambda.$$

---

[1]) Sind $\alpha, \beta, \gamma \ldots$ im s dimensionalen Raume die Halbachsen, so ist:

$$V_s = \alpha \cdot \beta \cdot \gamma \cdots \frac{\pi^{\frac{s}{2}}}{\Gamma\left(1+\frac{s}{2}\right)}.$$

[2]) Nach Anhang III, Formel III ebenfalls direkt bestimmbar.

Dividiert man beide Gleichungen durcheinander und setzt man wieder $\varepsilon = R^2$, so findet man:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int\limits_0^\infty e^{-\frac{1}{kT}R^2} R^{6N+1}\,dR}{\int\limits_0^\infty e^{-\frac{1}{kT}R^2} R^{6N-1}\,dR}.$$

Beide Integrale lassen sich nach der Formel (Anhang IV)

$$\int\limits_0^\infty e^{-hy^2} y^{2s+1}\,dy = \frac{1}{2}\,\frac{1.2.3\ldots s}{h^{s+1}}$$

berechnen, indem man einmal $s = 3N$ und das andere Mal $s = 3N-1$ setzt. Es wird:

$$\underline{\underline{\bar{\varepsilon} = 3NkT}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (68)$$

Wir wollen uns schließlich das Quadratmittel der Abweichung vom Mittelwerte, d. i. $\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}$ bilden. Dasselbe wird gefunden aus der Gleichung:

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{kT}} (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2\,d\lambda = e^{+\frac{\psi}{kT}} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} (\varepsilon - 3NkT)^2\,d\lambda$$

oder wegen des Wertes von $d\lambda$

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = C \,.\, e^{+\frac{\psi}{kT}} \int\limits_0^\infty e^{-\frac{R^2}{kT}} \,.\, R^{6N-1} [R^2 - 3NkT]^2\,dR,$$

wozu noch die Beziehung:

$$1 = C \,.\, e^{+\frac{\psi}{kT}} \int\limits_0^\infty e^{-\frac{R^2}{kT}} \,.\, R^{6N-1} \,.\, dR$$

kommt.

Die Division beider Ausdrücke liefert:

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \frac{\int\limits_0^\infty e^{-\frac{R^2}{kT}} \,.\, R^{6N-1} [R^2 - 3NkT]^2\,dR}{\int\limits_0^\infty e^{-\frac{R^2}{kT}} R^{6N-1}\,dR}.$$

Der Zähler wird:

$$\int\limits_0^\infty e^{-\frac{1}{kT}R^2} R^{6N-1} [R^2 - 3NkT]^2\,dR = J_1 + J_2 + J_3, \text{ wobei}$$

$$J_1 = \int_0^\infty e^{-\frac{1}{kT}R^2} . R^{6N+3} . dR = \frac{1.2.3\ldots(3N+1)}{2} \cdot (kT)^{3N+2}$$

$$J_2 = -6NkT \int_0^\infty e^{-\frac{R^2}{kT}} . R^{6N+1} dR = -\frac{6N}{2} 1.2\ldots3N(kT)^{3N+2}$$

$$J_3 = 9N^2k^2T^2 \int_0^\infty e^{-\frac{R^2}{kT}} . R^{6N-1} . dR = \frac{9N^2}{2} 1.2.3\ldots(3N-1)(kT)^{3N+2}$$

ist, so daß nun der Zähler

$$J_1 + J_2 + J_3 = \frac{(kT)^{3N+2}}{2} 1.2\ldots(3N-1)\,[3N(3N+1) - 18N^2 + 9N^2] = \frac{(kT)^{3N+2}}{2} \cdot (1.2.3\ldots3N) \text{ wird.}$$

Für den Nenner erhält man analog den Wert:

$$\frac{(kT)^{3N}}{2} \cdot 1.2\ldots(3N-1),$$

so daß demnach:

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = 3N.k^2T^2 \text{ ist. } \qquad (69)$$

Dividiert man [s. Gl. (68)] durch $\bar{\varepsilon}^2 = 9N^2k^2T^2$, so ergibt sich schließlich für die sogenannte:

Dispersion der Energie, d. i. für $\frac{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}}{\bar{\varepsilon}^2}$ der Ausdruck:

$$\frac{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}}{\bar{\varepsilon}^2} = \frac{1}{3N} \qquad (70)$$

Nun ist N mindestens gleich 10^{18}, also nach Gl. (70) die Dispersion der Energien tatsächlich unmerklich.

Aufgaben:

a) Was erhält man für einen Wert für die Größe der Dispersion, wenn statt der kanonischen Verteilung eine solche von der Form: $\varrho = N . e^{\frac{\psi - \varepsilon}{kT}} . \varepsilon^\mu$ gewählt wird?

Antwort:

$$\frac{1}{3N + \mu}.$$

b) Wähle statt der kanonischen Verteilung mit der Dichte ϱ eine solche mit der Dichte $[\varrho \log \varrho]$ und berechne die Dispersion.

21. Kap. Nochmals der Satz vom Virial.

Der von Clausius 1870 aufgestellte Satz über die mittlere lebendige Kraft eines Punktsystems muß naturgemäß sich in der statistischen Mechanik, wo man es mit Mittelwerten zu tun hat, wiederfinden, wie wir dies schon vordem (S. 24) gesehen haben.

Allgemein entwickelt Smekal[1]) den Virialsatz ebenfalls unter Voraussetzung einer kanonischen Verteilung. Er nennt die $2n$-Phasen (also Koordinaten und Impulse) der Reihe nach: $x_1 x_2 \ldots x_{2n}$ und benutzt die Grundgleichung:

$$1 = \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{kT}} d x_1 \, d x_2 \ldots d x_{2n}.$$

Die teilweise Integration nach x_1 liefert:

$$1 = \left[x_1 \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{kT}} d x_2 \, d x_3 \ldots d x_{2n} \right] \text{Grenzen von } x_1$$

$$+ \frac{1}{kT} \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{kT}} \left(x_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_1} \right) \cdot d x_1 \cdots d x_{2n}.$$

Das zweite Integral stellt den Mittelwert $\overline{\left(x_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_1} \right)}$ dar, während das erste Integral verschwindet.

Dabei hat man sich auf solche Systeme — der q wegen — zu beschränken, für die diese Integrale nicht unendlich werden, da sonst der Verteilungsfaktor illusorisch wird. Es folgt:

$$\overline{x_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i}} = k \, . \, T, \qquad i = 1, \, 2, \ldots 2n.$$

Betrachten wir vorerst die Koordinaten, deren Anzahl n ist, setzen also $x_1 = q_1 \ldots x_n = q_n$, so wird

$$\overline{q_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_1}} + \cdots + \overline{q_n \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_n}} = n \, . \, k T = \sum_{i=1}^{n} \overline{q_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_i}} \cdot \quad \ldots \quad (71)$$

oder, da das Virial W definiert wird durch:

$$W = - \sum_{1}^{n} \overline{q_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_1}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (72)$$

[1]) l. c., S. 1554.

wird $W = -n.kT$. Anderseits ist die kinetische Energie ε_p eine positive, quadratische Form der n Impulse p, für die keine Beschränkung (wie bei den q) Platz greift und für die nach Euler

$$2\,\varepsilon_p = \sum_1^n p_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_i}$$

ist, so daß (für $p_1 = x_{n+1}, \ldots p_n = x_{2n}$)

$$2\,\bar{\varepsilon}_p = \sum_1^n \overline{p_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_i}} = +\,n\,k\,T \quad \ldots\ldots \quad (73)$$

ist. Es folgt also allgemein:

$$\underbrace{\overline{W} + 2\,\bar{\varepsilon}_p = 0} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (74)$$

Diese Smekalsche Ableitung des Virialsatzes zeigt die Ähnlichkeit mit der bei der mikrokanonischen Verteilung erhaltenen.

Auch im Wege der Betrachtung der Zeitmittel gelangt Smekal zu gleicher Analogie — der Satz vom Mittel der kinetischen Energie ($2\,\bar{\varepsilon}_p = +\,n\,k\,T$) und der vom Mittel des Virials ($\overline{W} = -n\,k\,T$) sind tatsächlich gleich berechtigt.

Vgl. ferner L. S. Ornstein: Bemerkungen über die Beziehungen zwischen der Methode von Gibbs, der des Virials und der mittleren freien Weglänge bei der Ableitung der Zustandsgleichung (Arch. Néerl. **3**, 179—183). Beibl. **38**, 882, 1914. Ornstein gelangt zu der Beziehung: $p + \alpha N^2 = \frac{R\,T}{V}\left[1 + \frac{b}{V}\frac{l_0}{l}\right]$, die analog ist zu der von van der Waals und in der N die Zahl der Moleküle im Grammolekül, R die Gaskonstante und T die Temperatur darstellt.

22. Kap. Maxwells Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung[1]).

Nach dem Liouvilleschen Satze erfüllen die Systempunkte G den Phasenraum Γ **gleichmäßig.** Bezeichnen wir die Geschwindigkeiten $\dot{x}_1$, $\dot{y}_1 \ldots$ kurz mit griechischen Buchstaben: ξ_1, $\eta_1 \ldots$, so wird für ein einatomiges Gas das ganze Phasenvolumen V:

$$V = \int d\lambda = m^{3n} \int \ldots \int d\,x_1 \ldots d\,z_n \int \ldots \int d\,\xi_1 \ldots d\,\zeta_n,$$

wo sich die Integration auf alle Phasen erstreckt, also z. B. x_1, y_1, z_1, ξ_1, η_1, ζ_1 alle möglichen Werte annehmen.

Suchen wir nur jenes Phasengebiet dV_1, in welchem die Geschwindigkeiten eines, z. B. des ersten Punktes zwischen den Grenzen (Schwankungen) ξ_1, η_1, ζ_1 und $\xi_1 + d\xi_1$, $\eta_1 + d\eta_1$,

[1]) Teilweise nach Lenz, Physik. Zeitschr. **11**, 1175, 1177 u. 1260 (1910).

$\zeta_1 + d\zeta_1$ liegen, während sonst die übrigen Phasen wiederum alle möglichen Werte haben sollen, so wird dieses Gebiet gleich:

$$dV_1 = d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1 \,.\, m^{3n} \,.\int\cdots\int dx_1 \ldots dz_n \int\cdots\int d\xi_2\, d\eta_2 \ldots d\zeta_n$$

sein. Das Verhältnis dieses Volumens dV_1 zu dem ganzen Phasenvolumen V wird, wie Jeans zuerst bemerkte, uns die Wahrscheinlichkeit dw dafür darstellen, daß die Geschwindigkeitskomponenten des ersten Moleküls zwischen den angegebenen Werten liegen, oder es wird $dw = \frac{dV_1}{V}$ sein. Da die Koordinaten von den Geschwindigkeiten nicht abhängen, so wird

$$dw = d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1 \frac{\int\cdots\int d\xi_2\, d\eta_2 \ldots d\zeta_n}{\int\cdots\int d\xi_1\, d\eta_1 \ldots d\zeta_n}.$$

Das Integral im Nenner hat dieselbe Form, wie das im Zähler, nur hat sich das erstere auf alle Geschwindigkeiten zu beziehen, die der Bedingung $\frac{m}{2}\,[\xi_1^2 + \cdots] \leqq \varepsilon_p$, wo ε_p die kinetische Energie vorstellt, genügen, während im zweiten Integral nur jene Geschwindigkeiten zu betrachten sind, für die

$$\frac{m}{2}\,[\xi_2^2 + \cdots] \leqq \left[\varepsilon_p - \frac{m_1}{2}\,(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2)\right]$$

ist. Beide Integrale lassen sich nach Dirichlets Formeln (Anhang III) berechnen, wobei wir der Abkürzung wegen:

$$\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 \equiv c^2 \quad \text{und} \quad d\xi_1 \,.\, d\eta_1 \,.\, d\zeta_1 \equiv d\tau_1$$

setzen wollen. Das im Nenner auftretende Integral ist gleich:

$$\left(\frac{2\pi}{m}\right)^{\frac{3n}{2}} \cdot \frac{1}{\Gamma\left(1 + \frac{3n}{2}\right)} \cdot \varepsilon_p^{\frac{3n}{2}}$$

und das des Zählers wird:

$$\left(\frac{2\pi}{m}\right)^{\frac{3(n-1)}{2}} \cdot \frac{1}{\Gamma\left(1 + \frac{3(n-1)}{2}\right)} \cdot \left[\varepsilon_p - \frac{m}{2}\,c^2\right]^{\frac{3(n-1)}{2}},$$

so daß nun

$$dw = \left(\frac{2\pi}{m}\right)^{-\frac{3}{2}} \frac{\Gamma\left(1+\frac{3n}{2}\right)}{\Gamma\left(1+\frac{3(n-1)}{2}\right)} \left[1-\frac{\frac{m}{2}c^2}{\varepsilon_p}\right]^{\frac{3(n-1)}{2}} \cdot \varepsilon_p^{-\frac{3}{2}} \cdot d\tau_1$$

ist. Setzen wir nun im Sinne des früher Gl. 41 gebrachten:

$$\overline{\varepsilon_p} = \tfrac{3}{2} n \,.\, k \,.\, T,$$

so wird:

$$\left(1-\frac{\frac{m}{2}c^2}{\varepsilon_p}\right)^{\frac{3(n-1)}{2}} = \left[\left(1-\frac{\frac{m}{2}c^2}{\frac{3}{2}k\,n\,T}\right)^{\frac{3}{2}k\,n\,T}\right]^{\frac{n-1}{k\,n\,T}}$$

Geht man für sehr große n zur Grenze über, so wird dieser Ausdruck gleich:

$$\left(e^{-\frac{m}{2}c^2}\right)^{\frac{1}{kT}}$$

und

$$dw = d\tau_1 \cdot \left(\frac{2\pi}{m}\right)^{-\frac{3}{2}} \cdot \left(e^{-\frac{m}{2}c^2}\right)^{\frac{1}{kT}} \cdot \varepsilon_p^{-\frac{3}{2}} \cdot lim \frac{\Gamma\left(1+\frac{3n}{2}\right)}{\Gamma\left(1+\frac{3(n-1)}{2}\right)}.$$

Man hat ferner nach Stirling, wenn $\frac{3n}{2} \equiv x$ sehr groß ist:

$$\Gamma(1+x) = e^{-x} \,.\, x^{x+\frac{1}{2}} \,.\, \sqrt{2\pi};$$

hieraus folgt:

$$lim \frac{\Gamma\left(1+\frac{3n}{2}\right)}{\Gamma\left(1+\frac{3(n-1)}{2}\right)} = lim \frac{e^{-\frac{3n}{2}} \cdot \left(\frac{3n}{2}\right)^{\frac{3n}{2}+\frac{1}{2}}}{e^{-\frac{3(n-1)}{2}} \left[\frac{3(n-1)}{2}\right]^{\frac{3(n-1)}{2}+\frac{1}{2}}}$$

$$= lim\, e^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{x}{x-\frac{3}{2}}} \cdot \frac{x^x}{\left(x-\frac{3}{2}\right)^{x-\frac{3}{2}}} = lim\, e^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{x}{x-\frac{3}{2}}} \cdot \frac{1}{\left(x-\frac{3}{2}\right)^{-\frac{3}{2}}}$$

$$\cdot \frac{1}{\left(1-\frac{3}{2x}\right)^x} = e^{-\frac{3}{2}} \,.\, 1 \,.\, x^{+\frac{3}{2}} \,.\, e^{+\frac{3}{2}} = x^{+\frac{3}{2}}.$$

Man findet somit, wenn für $\overline{\varepsilon_p} = kx.T$ gesetzt wird:

$$dw = \left(\frac{m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} . x^{+\frac{3}{2}} . e^{-\frac{m/2 . c^2}{kT}} \varepsilon_p^{-\frac{3}{2}} d\tau_1$$

oder

$$dw = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} . e^{-\frac{m/2 . c^2}{kT}} . d\tau_1 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (75)$$

Dies ist bekanntlich das zuerst von Maxwell (1858) aufgestellte Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung; hier gibt dw den Bruchteil aller Atome an, deren Geschwindigkeitskomponenten im Variabilitätsbereiche $d\tau_1$ liegen.

Aufgabe I. Ist $dw_1 = \frac{dn_1}{n_1}$, wo n_1 die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit bedeutet und integriert man, nachdem $d\xi\, d\eta\, d\zeta = 4\pi c^2 . de$ gesetzt wurde,

$$dn_1 = n_1 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT} c^2} . 4\pi c^2 . de$$

über alle Geschwindigkeiten c von $c = 0$ bis $c = \infty$, so muß links n_1 herauskommen. Man benutze (Anhang IV) die Relation

$$\int_0^\infty e^{-Kx^2} . x^2 . dx = \frac{1}{4}\sqrt{\pi}\,(K)^{-\frac{3}{2}}.$$

Aufgabe II. Bildet man sich die aktuelle Energie für dn_1 Partikel, indem man dn_1 mit $\frac{m}{2} c^2$ multipliziert und ermittelt hieraus durch Integration von $c = 0$ bis $c = \infty$ die ganze mittlere kinetische Energie aller n_1 Moleküle, so wird man hierfür $\overline{\varepsilon}_p = \frac{3}{2} n_1 kT$ erhalten.

$$\left[\text{Anhang IV: } \int_0^\infty e^{-Kx^2} . x^4 dx = \frac{3}{8}\sqrt{\pi} . K^{-\frac{5}{2}}. \right]$$

23. Kap. Analogien zur Thermodynamik reversibler Prozesse.

Wie schon erwähnt (10. Kap.), hängt die Dichte $\varrho = Ne^{\frac{\psi - \varepsilon}{kT}}$ ab: 1. explizite von T, 2. vermöge ε von den Parametern $r_1 \ldots r_m$, 3. vermöge ψ von T und den Parametern $r_1 \ldots r_m$.

In der Beziehung $\int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{k T}} d \lambda = 1$ kann man demnach $T, r_1 \ldots r_m$ als Unabhängige ansehen; differenziert man diese Gleichung nach diesen Unabhängigen, so wird man die Änderung erhalten, die eintritt, wenn T in $T + d T$ und jedes r_s in $r_s + d r_s$ übergeht.

Es wird, wenn der Faktor $\left(\frac{1}{k}\right)$ gleich weggelassen wird,

$$\int d \lambda . e^{\frac{\psi - \varepsilon}{k T}} . d\left(\frac{\psi}{T}\right) + \int d \lambda . e^{\frac{\psi - \varepsilon}{k T}} . \varepsilon . \frac{d T}{T^2}$$

$$- \int d \lambda \cdot \frac{e^{\frac{\psi - \varepsilon}{k T}}}{T} \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial r_1} d r_1 + \cdots + \frac{\partial \varepsilon}{\partial r_m} d r_m\right] = 0$$

sein. Erinnern wir uns, daß die vom System auf die äußeren Körper ausgeübten Kräfte allgemein durch

$$R_s = - \frac{\partial \varepsilon_q}{\partial r_s} = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial r_s}$$

gegeben sind und daß man den Mittelwert $\overline{\varphi}$ einer Größe φ aus der Beziehung

$$\overline{\varphi} = \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{k T}} . \varphi . d \lambda$$

erhält, so geht unsere Gleichung über in:

$$d\left(\frac{\psi}{T}\right) + \overline{\varepsilon} \frac{d T}{T^2} + \frac{1}{T} [\overline{R}_1 d r_1 + \cdots + \overline{R}_m d r_m] = 0$$

oder

$$\frac{d \psi}{T} - \frac{\psi}{T^2} d T + \overline{\varepsilon} \frac{d T}{T^2} + \frac{1}{T} [\overline{R}_1 d r_1 + \cdots] = 0. \quad . \quad . \quad (76)$$

Führen wir in die letzte Gleichung den Ausdruck $\overline{S} = \frac{\overline{\varepsilon} - \psi}{k T}$ ein, so läßt sich diese Gleichung auch in der Form

$$d \psi + k \overline{S} d T + (\overline{R}_1 d r_1 + \cdots) = 0$$

schreiben; da aber nach der Definition

$$d (T . \overline{S}) = T d \overline{S} + \overline{S} d T = \frac{1}{k} (d \overline{\varepsilon} - d \psi)$$

ist, so folgt schließlich durch Elimination von $\overline{S} d T$ die hochinteressante Beziehung:

$$k T d \overline{S} = d \overline{\varepsilon} + (\overline{R}_1 d r_1 + \cdots \overline{R}_m d r_m) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (77)$$

Aus

$$d \psi + k \overline{S} d T + (\overline{R}_1 d r_1 + \cdots \overline{R}_m d r_m) = 0$$

ergibt sich ferner:

$$\frac{\partial \psi}{\partial T_r} \cdot d\,T + \sum_{s=1}^{m} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_s}\right)_T d\,r_s + k\,\overline{S}\,d\,T + (\overline{R}_1\,d\,r_1 + \cdots) = 0,$$

oder es ist:

$$k\,\overline{S} = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_r, \quad \overline{R}_s = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial r_s}\right)_T \quad \cdots\cdots \quad (78)$$

$$\overline{\varepsilon} = \psi + k\,T.\overline{S} = \psi - T\frac{\partial \psi}{\partial T_r} = -T^2 \frac{\partial\left(\frac{\psi}{T}\right)}{\partial T_r} \cdots \quad (79)$$

Alle diese Formeln fallen, abgesehen vom Maßfaktor $\left(\frac{1}{k}\right)$, vollständig zusammen mit den bekannten Gesetzen der Thermodynamik für reversible Prozesse, wenn wir mit T die absolute Temperatur, mit $\overline{S} = \frac{\overline{\varepsilon} - \psi}{k\,T}$ die Entropie und mit $\psi = \overline{\varepsilon} - k\,T.\overline{S}$ die freie Energie oder das erste thermodynamische Potential bezeichnen.

Es ist begreiflich, daß diese Analogie einen tieferen Sinn hat und der Erweiterung fähig ist.

Auch das zweite thermodynamische Potential — es werde mit χ bezeichnet — läßt sich leicht einführen, wenn man

$$\psi = \chi - \sum_{s=1}^{n} \overline{R}_s r_s \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (80)$$

setzt; dann kann der Mittelwert $\overline{u}$ einer Funktion u auch gefunden werden aus der Gleichung:

$$\overline{u} = \int e^{\frac{\chi - \sum_1^n s\,\overline{R}_s r_s - \varepsilon}{k\,T}} u\,.\,d\,\lambda.$$

Man bilde für konstantes T

$$\frac{\partial \overline{u}}{\partial \overline{R}_1} = \int e^{\frac{\chi - \sum_1^n s\,\overline{R}_s r_s - \varepsilon}{k\,T}} .\,d\,\lambda \left[\frac{\partial u}{\partial \overline{R}_1} + \frac{u}{T}\,\frac{\partial(\chi - \sum \overline{R}_s r_s)}{\partial \overline{R}_1} - \frac{u}{T}\,\frac{\partial \varepsilon}{\partial \overline{R}_1}\right].$$

Für das letzte Glied im Integranden, d. i.

$$-\frac{u}{T}\,\frac{\partial \varepsilon}{\partial \overline{R}_1},$$

kann auch

$$+\frac{u}{kT}\left[-\frac{\partial\varepsilon}{\partial r_1}\frac{dr_1}{d\overline{R}_1}-\frac{\partial\varepsilon}{\partial r_2}\frac{dr_2}{d\overline{R}_1}-\cdots\right]$$

$$=+\frac{u}{kT}\left[\overline{R}_1\frac{dr_1}{d\overline{R}_1}+\overline{R}_2\frac{dr_2}{d\overline{R}_1}+\cdots\right]$$

geschrieben werden.

Ebenso ist das vorletzte Glied

$$\frac{u}{kT}\frac{\partial[\chi-(\overline{R}_1 r_1+\overline{R}_2 r_2+\cdots)]}{\partial\overline{R}_1}$$

$$=\frac{u}{kT}\left[\frac{\partial\chi}{\partial\overline{R}_1}-r_1\right]-\frac{u}{kT}\left[\overline{R}_1\frac{\partial r_1}{\partial\overline{R}_1}+\overline{R}_2\frac{\partial r_2}{\partial\overline{R}_1}+\cdots\right]$$

und gibt vereint mit dem letzten Gliede die Summe

$$+\frac{u}{kT}\left[\frac{\partial\chi}{\partial\overline{R}_1}-r_1\right].$$

Die obige Gleichung wird unter Heranziehung der Regel für die Bildung eines Mittelwertes:

$$\frac{\partial\bar{u}}{\partial\overline{R}_1}=\overline{\frac{\partial u}{\partial\overline{R}_1}}+\frac{1}{kT}\left[\overline{u\frac{\partial\chi}{\partial\overline{R}_1}}-\overline{ur_1}\right] \quad \ldots\ldots \quad (81)$$

Wird nun schließlich in dieser Gleichung $u=1$ gesetzt, so erhält man die aus der Thermodynamik bekannte Beziehung

$$r_1=\left(\frac{\partial\chi}{\partial\overline{R}_1}\right)_T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (82)$$

24. Kap. Ein zweites Analogon der Entropie.

Schon Boltzmann[1]) und insbesondere Gibbs[2]) haben darauf hingewiesen, daß der Logarithmus des Phasenvolumens $V=\int d\lambda$ ebenfalls die Rolle der „Entropie" spiele; es sei nämlich die Entropie $\overline{S}$ gegeben durch

$$\overline{S}=log\int d\lambda=log\,V \quad \ldots\ldots\ldots \quad (83)$$

dem Logarithmus des Phasenvolumens V proportional.

---

[1]) Boltzmann, Über die Eigenschaften monozyklischer Systeme. Wien. Ber. **90**, 1884; Wiss. Abhandl. III, Nr. 73, S. 132 ff.

[2]) Gibbs, l. c., S. 174 u. S. 130, Gl. 418.

Von der Richtigkeit dieser Beziehung können wir uns auf folgende Weise überzeugen. Wir setzen abkürzend:

$$\frac{\psi - \varepsilon}{k\,T} = - S$$

und suchen an der Hand der wiederholt gebrauchten Definition

$$\overline{\varphi} = \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{k\,T}} . \, \varphi \, . \, d\lambda$$

den Mittelwert von $\varphi = e^{+S}$; es wird dann erhalten:

$$\overline{e^{+S}} = \int d\lambda = V,$$

integriert nicht bis zu den Grenzen ∞, sondern bis zur häufigsten Energiefläche; siehe Beispiel unten und folgende Seite. Die große Mehrzahl der kanonisch verteilten Systeme besitzt eine Energie, die vom Mittelwert nur sehr wenig abweicht — das ist eben die häufigste Energie.

Wir werden nun nachweisen, daß für eine große Zahl von Freiheitsgraden diese Gleichung auch in der Form:

$$e^{+\overline{S}} = \int d\lambda = V$$

geschrieben werden kann, woraus dann sofort

$$\overline{S} = log \int d\lambda \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (83)$$

folgt. Es ist jedenfalls:

$$\overline{e^{+S}} = e^{-\frac{\psi}{k\,T}} . \overline{e^{+\frac{\varepsilon}{k\,T}}} = e^{-\frac{\psi}{k\,T}} \Big[1 + \frac{\overline{\varepsilon}}{k\,T} + \frac{1}{2!\,k^2\,T^2} . \overline{\varepsilon^2} + \frac{1}{3!\,k^3\,T^3} \overline{\varepsilon^3} + \cdots \Big]$$

während andererseits, ebenfalls stets konvergierend:

$$e^{+\overline{S}} = e^{-\frac{\psi}{k\,T}} \Big[1 + \frac{\overline{\varepsilon}}{k\,T} + \frac{1}{2!\,k^2\,T^2} \overline{\varepsilon}^2 + \frac{1}{3!\,k^3\,T^3} \overline{\varepsilon}^3 + \cdots \Big]$$

wird. Hiermit ergibt sich:

$$e^{+\frac{\psi}{k\,T}} . \Big[\overline{e^{+S}} - e^{+\overline{S}} \Big] = \Big[\frac{1}{2!\,k^2\,T^2} [\overline{\varepsilon^2} - \overline{\varepsilon}^2] + \frac{1}{3!\,k^3\,T^3} [\overline{\varepsilon^3} - \overline{\varepsilon}^3] + \cdots \Big].$$

Erhebt man $(\varepsilon - \overline{\varepsilon})$ nacheinander zu den Potenzen $2, 3, 4 \ldots n$, so findet man leicht:

$$\overline{\varepsilon^2} - \overline{\varepsilon}^2 = \overline{(\varepsilon - \overline{\varepsilon})^2},$$

$$\overline{\varepsilon^3} - \overline{\varepsilon}^3 = \overline{(\varepsilon - \overline{\varepsilon})^3} + 3\,\overline{\varepsilon}\,\overline{(\varepsilon - \overline{\varepsilon})^2},$$

$$\overline{\varepsilon^4} - \overline{\varepsilon}^4 = \overline{(\varepsilon - \overline{\varepsilon})^4} + 4\,\overline{\varepsilon}\,\overline{(\varepsilon - \overline{\varepsilon})^3} + 6\,\overline{\varepsilon}^2\,\overline{(\varepsilon - \overline{\varepsilon})^2}.$$

Es wurde nun schon früher (S. 49 oben) darauf hingewiesen, daß für eine große Zahl von Freiheitsgraden, wie Gibbs[1]) zuerst bemerkte, $\varepsilon - \bar{\varepsilon}$ verschwinde.

Hiermit ist die obige Behauptung Gl. (83) erwiesen und es kann für eine große Zahl von Freiheitsgraden

$$\bar{S} = \log \int d\lambda$$

gesetzt werden. So erhalten wir z. B. für ein einatomiges Gas:

$$\bar{S} = \log m^{3n} \int \dots \int d\dot{x}_1 d\dot{y}_1 d\dot{z}_1 \dots d\dot{z}_n \int \dots \int dx_1 dy_1 \dots dz_n. \quad (84)$$

Man erkennt sofort, daß das $3n$fache Integral, welches sich auf die Geschwindigkeiten $\dot{x}_1 \dot{y}_1 \dots$ bezieht, mit der kinetischen Energie ε_p zusammenhängt, während das zweite sich auf die Koordinaten $x_1 y_1 \dots z_n$ erstreckende Integral als Funktion des Volumens v erscheinen wird; die Entropie S wird als Funktion der Energie $\varepsilon_p = \varepsilon - \varepsilon_q$ und des Volumens v auftreten.

25. Kap. Auftreten der kanonischen Zustandsgleichung.

Eine solche Darstellung, in der die Entropie als Funktion von ε und v erscheint, heißt nach Planck die kanonische Zustandsgleichung und hat nach ihm einen prinzipiellen Vorzug vor der gewöhnlichen Form [p = Funktion (T, v)]. Ganz abgesehen davon, daß aus der letzteren Form die spezifischen Wärmen eindeutig nicht zu ermitteln seien, lassen sich p und T für eine Schar von Molekeln nur definieren durch Mittelwerte, und zwar p durch den Mittelwert der Bewegungsgrößen, T durch den Mittelwert der kinetischen Energie der Molekeln, während hingegen v und ε für jeden beliebig herausgegriffenen Teil der ganzen Molekelschar bestimmte Werte besitzen.

Schreibt man die obige Formel in der Form:

$$e^{+\bar{S}} = m^{3n} . J . K,$$

so wird nach Gl. (I), Anhang III für $s = 3n$:

$$J = \int \dots \int d\dot{x}_1 \dots d\dot{z}_n = \left(\frac{2}{m}\right)^{\frac{3n}{2}} \frac{\pi^{\frac{3n}{2}}}{\Gamma\left(1 + \frac{3n}{2}\right)} \cdot \varepsilon_p^{\frac{3n}{2}}$$

und

$$K = \int \dots \int dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_n$$

[1]) Gibbs, l. c., S. 74.

sein. Ist z. B. das einatomige Gas ein ideales, d. h. verschwindet der Raum eines Moleküls gegen v und findet eine Wirkung von zwei Molekülen aufeinander nicht statt ($\varepsilon_q = 0$), so wird, wie schon oben (S. 29) erwähnt, $K = v^n$ und weil $\varepsilon_q = 0$ und demnach $\varepsilon_p = \varepsilon$ ist, wird nun

$$\overline{S} = Const + \frac{3n}{2} \log \varepsilon + n \log v = S$$

und hieraus nach bekannten Gesetzen[1]):

$$\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_v} = \frac{3n}{2} \varepsilon = \frac{1}{kT} \quad \dots\dots\dots \quad (85)$$

d. i.

$$\varepsilon = \varepsilon_p = \frac{3n}{2} kT \quad \text{und} \quad \frac{\partial S}{\partial v_\varepsilon} = \frac{p}{kT} = \frac{n}{v}$$

oder

$$p = \frac{nkT}{v}.$$

Für nicht ideale, einatomige Gase haben wir zu berücksichtigen, daß die Wirkung von zwei Molekülen aufeinander nicht verschwindet, d. h. $\varepsilon_q \neq 0$, und daß jedes einzelne Molekül einen besonderen Raum für sich einnimmt, in welchen andere Moleküle nicht eindringen können. Wie schon oben S. 32 auseinander gesetzt, wird nun:

$$K = v^n \prod_{\nu=1}^{\nu=n-1} \left(1 - \frac{\nu \beta}{v}\right),$$

wo β die Deckungssphäre vorstellt. Für die Entropie $\overline{S} = S$ ergibt sich der Ausdruck:

$$S = Const + \frac{3n}{2} \log [\varepsilon - \varepsilon_q] + n \log v + \sum_{\nu=1}^{\nu=n-1} \log \left(1 - \frac{\nu \beta}{v}\right).$$

---

[1]) Wird die Entropie S als Funktion der Energie ε und des Volumens v aufgefaßt, so ist

$$dS = \frac{\partial S}{\partial \varepsilon_v} d\varepsilon + \frac{\partial S}{\partial v_\varepsilon} dV = \frac{d\varepsilon + p\,dv}{T} = \frac{1}{T} \cdot d\varepsilon + \frac{p}{T} dv; \quad (86)$$

daher muß

$$\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_v} = \frac{1}{T} \quad \text{und} \quad \frac{\partial S}{\partial v_\varepsilon} = \frac{p}{T}$$

sein, woraus sich durch Elimination von ε die gewöhnliche Form der Zustandsgleichung $p = \int (T, v)$ ergibt. (Beachte oben das Auftreten des Maßfaktors $1/k$). — Mechanisches Maß der Temperatur.

Bleibt $\frac{\nu \beta}{v}$ für $\nu = 1$ bis $\nu = n - 1$ hinreichend klein, so daß

$$log\left(1 - \frac{\nu . \beta}{v}\right) = -\frac{\nu . \beta}{v}$$

gesetzt werden kann, und wendet man für ε_q den oben gefundenen Durchschnittswert $-\frac{\alpha n^2}{v}$ an, wo α eine Konstante des Gases vorstellt, so wird

$$S = Const + \frac{3}{2} n \, log\left[\varepsilon + \frac{\alpha n^2}{v}\right] + n \, log \, v - \frac{n(n-1)}{2} \frac{\beta}{v} \quad (87)$$

Hieraus ergibt sich an der Hand der Beziehungen $\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_v} = \frac{1}{kT}$ und $\frac{\partial S}{\partial v_\varepsilon} = \frac{p}{kT}$:

$$\varepsilon_p = \varepsilon + \frac{n^2 \alpha}{v} = \frac{3n}{2} kT. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (88)$$

so daß also die kinetische Energie wiederum der absoluten Temperatur proportional wird. Bildet man sich ferner:

$$\frac{p}{kT} = \frac{\partial S}{\partial v_\varepsilon}$$

und eliminiert die Energie ε, so stößt man wieder auf die Beziehung:

$$p + \frac{n^2 \alpha}{v^2} = \frac{nkT}{v}\left[1 + \frac{b}{v}\right], \quad b = \frac{n}{2}(n-1)\beta \quad . \quad . \quad (89)$$

die bis auf Glieder höherer Ordnung mit der von van der Waals gefundenen Form der Zustandsgleichung zusammenfällt.

26. Kap. Zweiatomige Gase.

Es seien n_1 Atome der ersten Art — Durchmesser eines Atoms σ_1, Masse m_1 — mit den diesbezüglichen Koordinaten: $x_{11} y_{11} z_{11}$, $x_{12} y_{12} z_{12} \ldots x_{1n_1} y_{1n_1} z_{1n_1}$ und außerdem n_2 Atome der zweiten Art — Durchmesser jedes Atoms σ_2, Masse m_2 — mit den Koordinaten: $x_{21} y_{21} \ldots z_{2n_2}$ vorhanden, so daß die Entropie gegeben ist durch:

$$S = log\int d\lambda = log \, m_1^{3n_1} m_2^{3n_2} \int \ldots \int d\dot{x}_{11} . d\dot{y}_{11} . d\dot{z}_{11} . d\dot{x}_{12} \ldots d\dot{z}_{1n_1}$$
$$. d\dot{x}_{21} \ldots d\dot{z}_{2n_2} \int \ldots \int dx_{11} \ldots dz_{1n_1} dx_{21} \ldots dz_{2n_2}.$$

In dem auf die Geschwindigkeiten sich beziehenden mehrfachen Integrale sind die Grenzen gebunden an die Bedingung:

$$\frac{m_1}{2}\left[\dot{x}_{11}^2+\dot{y}_{11}^2+\cdots+\dot{z}_{1n_1}^2\right]+\frac{m_2}{2}\left[\dot{x}_{21}^2+\cdots+\dot{z}_{2n_2}^2\right]\leqq \varepsilon_p,$$

wo ε_p die ganze kinetische Energie vorstellt.

Nun ist allgemein das sich auf n Variable erstreckende Integral

$$W=\int\cdots\int dx\,dy\,dz\cdots=2^n\frac{\alpha\,.\,\beta\,.\,\gamma\ldots}{p\,.\,q\,.\,r\ldots}\,\frac{\Gamma\left(\frac{1}{p}\right)\Gamma\left(\frac{1}{q}\right)\Gamma\left(\frac{1}{r}\right)\cdots}{\Gamma\left(1+\frac{1}{p}+\frac{1}{q}+\frac{1}{r}+\cdots\right)},$$

wenn die Grenzen der Bedingung:

$$\left(\frac{x}{\alpha}\right)^p+\left(\frac{y}{\beta}\right)^q+\left(\frac{z}{\gamma}\right)^r+\cdots\leqq 1$$

unterworfen sind.

Schreibt man die früher genannte Bedingung für die Geschwindigkeiten in der Form der Gleichung eines Ellipsoids:

$$\frac{1}{\left(\sqrt{\frac{2\,\varepsilon_p}{m_1}}\right)^2}\left[\dot{x}_{11}^2+\cdots+\dot{z}_{1n_1}^2\right]+\frac{1}{\left(\sqrt{\frac{2\,\varepsilon_p}{m_2}}\right)^2}\left[\dot{x}_{21}^2+\cdots+\dot{z}_{2n_2}^2\right]\leqq 1,$$

so sieht man, daß die $3\,n_1$ Größen

$$\alpha_1=\beta_1=\gamma_1=\cdots=\sqrt{\frac{2\,\varepsilon_p}{m_1}}$$

und die $3\,n_2$ Größen

$$\alpha_2=\beta_2=\gamma_2=\cdots=\sqrt{\frac{2\,\varepsilon_p}{m_2}}$$

sein werden und daß das sich auf die Impulse beziehende Integral

$$J=\int\cdots\int m_1^{3n_1}m_2^{3n_2}\,d\dot{x}_{11}\ldots d\dot{z}_{2n_2}=\frac{m_1^{\frac{3n_1}{2}}\,.\,m_2^{\frac{3n_2}{2}}\,.\,(2\,\pi)^{\frac{3}{2}(n_1+n_2)}}{\Gamma\left[1+\frac{3}{2}(n_1+n_2)\right]}\cdot\varepsilon_p^{\frac{3}{2}(n_1+n_2)}$$

sein wird nach Gl. (II) im Anhang III.

Bei der Berechnung des Integrals

$$K=\int\cdots\int\underbrace{dx_{11}\ldots dz_{2n_2}}\ \text{mit}\ 3\,(n_1+n_2)\ \text{Variablen}$$

hat man auf die verschiedenen Arten der Deckungssphären Rücksicht zu nehmen.

Beim Zusammenstoß

von zwei Molekülen der	1.	Art muß die Distanz $\leqq \sigma_1$
„ „ „ „	1. u. 2.	„ „ „ „ $\leqq \sigma_{12}$
„ „ „ „	2.	„ „ „ „ $\leqq \sigma_2$

sein.

Für die Wirkungssphäre gilt demnach

im ersten Falle der Wert $\beta_1 = \frac{4}{3}\pi\sigma_1^3$,
„ zweiten „ „ „ $\beta_{12} = \frac{4}{3}\pi\sigma_{12}^3$,
„ dritten „ „ „ $\beta_2 = \frac{4}{3}\pi\sigma_2^3$.

Dem Vorgange Ornsteins[1]) folgend, setzen wir nun

$$K(n_1, n_2) = [v - n_1\beta_{12} - (n_2 - 1)\beta_2] . K[n_1, n_2 - 1].$$

Die Richtigkeit dieser Formel sehen wir ein, wenn wir vorerst $n_2 = 1$ setzen, also annehmen, daß von den Atomen der zweiten Art nur ein einziges vorhanden sei. Wäre selbst dieses ausgeschlossen, so ginge K in $K(n_1)$ über; ist aber dieses eine Atom der zweiten Art da, so bleibt ihm als zu durchfegender Raum

$$v - n_1\beta_{12};$$

es wird also

$$K(n_1, 1) = [v - n_1\beta_{12}]\, K(n_1).$$

Nimmt man dann an, daß statt des einen Atoms der zweiten Art zwei, drei ... n_2 Atome vorhanden seien, so kommt man zu der oben erwähnten Formel, welche das $K(n_1, n_2)$ zurückführt auf die Kenntnis von $K(n_1, n_2 - 1)$; wird dieser Vorgang wiederholt angewandt, indem man für n_2 der Reihe nach setzt:

$$(n_2 - 1),\ (n_2 - 2) \ldots 1,$$

so erhält man schließlich:

$$K(n_1, n_2) = K(n_1) \prod_{\nu=1}^{\nu=n_2} [v - n_1\beta_{12} - (\nu - 1)\beta_2];$$

nun ist aber (S. 33) oder Ornstein (l. c., S. 77)

$$K(n_1) = \prod_{\nu=1}^{n_1} [v - (\nu - 1)\beta_1],$$

so daß nun

$$K(n_1, n_2) = \prod_{\nu_1=1}^{n_1} [v - (\nu_1 - 1)\beta_1] \prod_{\nu_2=1}^{n_2} [v - n_1\beta_{12} - (\nu_2 - 1)\beta_2]$$

---

[1]) l. c., S. 77.

oder $K(n_1, n_2) = v^{(n_1+n_2)} \left[1 - \frac{\beta_1}{v}\right]\left[1 - \frac{2\beta_1}{v}\right] \cdots \left[1 - \frac{(n_1-1)\beta_1}{v}\right]$

$$\cdot\left[1 - \frac{n_1\beta_{12}}{v}\right]\left[1 - \frac{n_1\beta_{12}}{v} - \frac{\beta_2}{v}\right] \cdots \left[1 - \frac{n_1\beta_{12}}{v} - \frac{(n_2-1)\beta_2}{v}\right]$$

wird. Macht man wieder Gebrauch von der für sehr kleine δ geltenden Beziehung

$$log(1-\delta) = -\delta,$$

so findet man für die Entropie:

$$\left.\begin{array}{l} S = Const + \frac{3}{2}(n_1+n_2)\,log\,\varepsilon_p + (n_1+n_2)\,log\,v \\ \quad - \frac{(n_1-1)\,n_1}{2}\frac{\beta_1}{v} - \frac{n_1 n_2 \beta_{12}}{v} - \frac{(n_2-1)\,n_2}{2}\frac{\beta_2}{v} \end{array}\right\} \cdots \quad (90)$$

Dabei ist ε_p gleich $\varepsilon - \varepsilon_q$, wo ε die ganze Energie und ε_q die potentielle vorstellt.

Auch bemerkt man sofort, daß n_1 und n_2 miteinander vertauscht werden können, ohne S zu ändern.

Zu dem früheren analog, kann die potentielle Energie

$$\varepsilon_q = -\frac{\alpha_{11}n_1^2 + 2\alpha_{12}n_1 n_2 + \alpha_{22}n_2^2}{v}$$

gesetzt werden, wobei α_{11}, α_{12}, α_{22} gewisse Konstanten vorstellen.

Aus der Formel für die Entropie S ergibt sich nun leicht

$$\frac{\partial S}{\partial \varepsilon} = \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_p}\right)_v = \frac{3}{2}(n_1+n_2)\frac{1}{\varepsilon_p} = \frac{1}{kT},$$

d. h. also $\qquad \varepsilon_p = \frac{3}{2}(n_1+n_2)\,k\,T,$

so daß wiederum die kinetische Energie der Temperatur proportional wird.

Ferner folgt aus $\frac{\partial S}{\partial v_\varepsilon} = \frac{p}{kT}$ die Zustandsgleichung in der gewöhnlichen Form

$$\frac{p}{kT} = -\frac{3}{2}(n_1+n_2)\frac{1}{\varepsilon_p}\frac{\partial \varepsilon_q}{\partial v} + \frac{(n_1+n_2)}{v} + \frac{n_1^2}{2}\frac{\beta_1}{v^2} + \frac{n_1 n_2 \beta_{12}}{v^2} + \frac{n_2^2}{2}\frac{\beta_2}{v^2}$$

oder

$$\frac{p}{kT} = -\frac{\alpha_{11}n_1^2 + \cdots}{v^2\,T} + \frac{n_1+n_2}{v} + \frac{1}{2v^2}\left[n_1^2\beta_1 + 2n_1 n_2\beta_{12} + n_2^2\beta_2\right].$$

Es sei nun im Volumen v gerade ein Grammolekül des Gases enthalten.

$(1-x)$ Grammoleküle seien vom ersten und x Grammoleküle vom zweiten Gase da. Sind ν Moleküle in einem Grammolekül des Gases vorhanden, so haben wir

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad (1-x) = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad \nu = n_1 + n_2$$

und es wird

$$\frac{p}{kT} = -\nu^2 \frac{\alpha_{11}(1-x)^2 + 2\,\alpha_{12}\,x(1-x) + \alpha_{22}\,x^2}{v^2 T}$$
$$+ \frac{\nu}{v} + \frac{\nu^2}{2\,v^2}\left[(1-x)^2 \beta_1 + 2\,x\,(1-x)\,\beta_{12} + x^2 \beta_2\right].$$

Setzt man nun zur Abkürzung

$$a_x \equiv \nu^2 [\alpha_{11}(1-x)^2 + 2\,\alpha_{12}\,x\,(1-x) + \alpha_{22}\,x^2]$$

und

$$b_x \equiv \frac{\nu}{2}\,[(1-x)^2 \beta_1 + \cdots],$$

so wird

$$p + \frac{a_x}{v^2} = \frac{\nu k T}{v}\left(1 + \frac{b_x}{v}\right) \quad \cdots\cdots \quad (91)$$

Dies ist bis auf Glieder höherer Ordnung die van der Waalssche Formel[1]) für den Fall eines zweiatomigen Gases.

Die kanonische Form der Zustandsgleichung: $S = $ Funktion (ε, v) hat bekanntlich auch den Vorzug vor der gewöhnlichen Zustandsgleichung, daß sich aus ihr die spezifischen Wärmen eindeutig bestimmen lassen. So findet man die spezifische Wärme c_v bei konstantem Volumen aus der Gleichung:

$$c_v = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T_v}, \text{ also hier gleich } \tfrac{3}{2}(n_1 + n_2), \text{ d. h. konstant}^{2)} \quad (92)$$

Die spezifische Wärme c_p bei konstantem Druck ergibt sich aus der der Thermodynamik[3]) entnommenen Gleichung:

$$J(c_p - c_v) = -T \frac{\partial p}{\partial v_T} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T_p}\right)^2 \quad \cdots\cdots \quad (93)$$

wo J das mechanische Wärmeäquivalent darstellt. Experimentell werden gewöhnlich c_p und $\frac{c_p}{c_v} \equiv k$ ermittelt.

---

[1]) Thermodynamik **2**, 122 (1912).

[2]) Betreffs der Quantentheorie vgl. P. Ehrenfest, Bemerkung betreffs der spezifischen Wärme zweiatomiger Gase. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 451—457 (1913).

[3]) Vgl. z. B. Planck, Thermodynamik III, Gl. (83), S. 125.

An der Hand der Zustandsgleichung von van der Waals kann man $\frac{\partial p}{\partial v_T}$ bestimmen, während $\frac{\partial v}{\partial T_p}$ in einfacher Weise mit dem Ausdehnungskoeffizienten zusammenhängt. Die obige Gleichung gibt die Mittel an die Hand, um den Wert von J des mechanischen Wärmeäquivalents zu erhalten. Die Herren Scheel und Heuse[1]) haben so für Luft, und ebenfalls Herr W. Escher[2]), Zahlen bekommen, die von dem Werte $J = 4{,}189 \,.\, 10^7$ Erg, wie ihn die Deutsche Physikalische Gesellschaft im Jahre 1910 als höchst wahrscheinlich bezeichnete, nur ungemein wenig abwichen. Diese Übereinstimmung spricht natürlich auch für die Richtigkeit der van der Waalsschen Gleichung.

27. Kap. Mikrokanonische und kanonische Verteilung[3]).

In einer Schar kanonisch verteilter Systeme hat jedes einzelne System seine eigene Energie, die von der des anderen abweicht; wir finden da keine stetige Aufeinanderfolge der einzelnen Energien. Der Modul Θ und die äußeren Parameter $r_1 \ldots r_m$ bestimmen den Gesamtzustand der Systeme, denn die mittlere Energie ist nach S. 40 dem Modul $\Theta = kT$ proportional.

Wir wollen nun nochmals jenen Fall des statistischen Gleichgewichtes betrachten, in welchem alle Systeme die gleiche Energie besitzen:

Zu dem Ende denken wir uns zuerst mit Gibbs[4]) eine kanonische Verteilung, bei der alle auftretenden Energien zwischen den Grenzen ε' und ε'' liegen sollen. Ist die Dichte eine Funktion der Energie, so wird natürlich statistisches Gleichgewicht herrschen. Lassen wir nun die Grenzen ε' und ε'' einander näher rücken, so erhalten wir schließlich den Fall, daß alle Energien einander gleich sind.

Denken wir uns die Dichte zwischen den Grenzen ε' und ε'' als eine beliebige Funktion der Energie angenommen und außerhalb dieser Grenzen gleich Null gesetzt, so wird die schließliche Verteilung beim Zusammenfallen dieser Energiegrenzen vollständig durch diesen Grenzwert der Energie bestimmt und unabhängig

---

[1]) Ann. d. Phys. **37**, 79 (1912); **40**, 473 (1913).
[2]) Ebend. **40**, 775 (1913).
[3]) Vgl. Paul Hertz, S. 75 unten.
[4]) Gibbs, l. c., S. 116.

vom Modul sein. Diese schließliche Verteilung heißt nun nach Gibbs eine „mikrokanonische Verteilung“.

Ein Integral der oben (S. 6) erwähnten Bewegungsgleichungen von Hamilton hat jedenfalls die Form $\varphi_1(q,p) = \varepsilon(q,p) = c$, wo ε die Energie vorstellt. Alle Punkte G der Bahn befriedigen diese Gleichung, d. h. diese Bahn befindet sich auf einer $(2n-1)$ dimensionalen Fläche des $(2n)$ dimensionalen Raumes. Die Dichte ϱ ist bei der mikrokanonischen Verteilung überall gleich Null, außer zwischen den Energieflächen $\varepsilon = \varepsilon_0$ und $\varepsilon = \varepsilon_0 + \delta\varepsilon_0$, wo $\delta\varepsilon_0$ sehr klein ist. Dabei ist zu beachten, daß aus $\varepsilon = Const$ noch nicht gefolgert werden darf, daß auch ε_p und ε_q, deren Summe ε gibt, konstant seien.

Kehren wir zu obiger Gleichung der Energiefläche zurück, die wir in der Form

$$\varphi_1(q_1 q_2 \ldots q_n, p_1, p_2 \ldots p_n) = \varepsilon$$

schreiben können, und führen wir statt der $2n$ Koordinaten $q_1 \ldots p_n$ andere $2n$ Koordinaten ein — wir wollen sie $h_1 h_2 \ldots h_{2n-1}$ und ε nennen —, so wird das Phasenvolumelement

$$d\lambda = \left|\frac{\partial(q_1 \ldots p_n)}{\partial(h_1 \ldots h_{2n-1}, \varepsilon)}\right| dh_1 \ldots dh_{2n-1} . d\varepsilon = d\sigma . d\varepsilon \quad \cdot \cdot \quad (94)$$

wenn wir den Faktor von $d\varepsilon$ mit $d\sigma$ bezeichnen.

Die Zahl aller Systeme, deren Phasen in $d\lambda$ liegen, ist:

$$Ne^{\frac{\psi-\varepsilon}{kT}} d\lambda = Ne^{\frac{\psi-\varepsilon}{kT}} d\varepsilon\, d\sigma = w\, d\sigma,$$

wo

$$w = Ne^{\frac{\psi-\varepsilon}{kT}} . d\varepsilon \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (95)$$

ist. Die Formel $d\lambda = d\sigma . d\varepsilon$ läßt uns $d\sigma$ als einen Teil vom Flächenelement der Energiefläche erkennen. Ist (dn) auf dem Elemente dS der Energiefläche senkrecht, so wird:
$d\lambda = d\varepsilon \cdot \frac{dS}{\left(\frac{d\varepsilon}{dn}\right)} = d\varepsilon \cdot \frac{dS}{\text{Grad } \varepsilon}$ (Gl. 10, S. 17) oder $d\sigma = \frac{dS}{\text{Grad } \varepsilon}$

oder $dS = d\sigma . \text{Grad } \varepsilon$.

Die Zahl aller Systeme in $d\lambda$ ist, wie gezeigt, $w\, d\sigma = w \frac{\partial S}{\text{Grad } \varepsilon}$,

so daß also auf dem Flächenelemente Eins gerade $\frac{w}{\text{Grad } \varepsilon}$ (96)

Systeme zu liegen kämen.

Eine kanonische Verteilung kann man sich vorstellen als bestehend aus unendlich vielen, sich gleichförmig umschließenden, mikrokanonischen Verteilungen.

Nun wurde aber früher schon bewiesen, daß die große Mehrzahl der kanonisch verteilten Systeme eine Energie besitze, die vom Mittelwerte $\bar{\varepsilon}$ nur sehr wenig verschieden ist. Es ist also so, als ob alle Systeme über diese eine Fläche $\bar{\varepsilon}$ mit konstanter Flächendichte verteilt werden.

28. Kap. Das dritte Gibbssche Analogon der Entropie.

Das Volumen des Gases werde mit v und das Phasenvolumen mit V bezeichnet, so daß

$$V = \int d\lambda = \int dq_1 \ldots dp_n \text{ ist.}$$

Es bedeute $V = V(\varepsilon)$ dasjenige Gebiet im Γ-Raume, für welches die Totalenergie des Gases kleiner oder höchstens gleich dem Werte ε ist. Das Phasenvolumen V hängt dann von ε und den äußeren Koordinaten $r_1 \ldots r_m$ ab, wie es der mikrokanonischen Verteilung entspricht.

Gibbs hat die Funktion

$$\Phi = log \frac{dV}{d\varepsilon} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (96)$$

eingeführt und sie ebenfalls als Maßfunktion der Entropie bezeichnet.

Die Phasenausdehnung zwischen zwei beliebigen Energiegrenzen ε' und ε'' wird dann wegen $dV = e^{\Phi} . d\varepsilon$ durch das Integral:

$$\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''} e^{\Phi} d\varepsilon$$

dargestellt.

Wir können jedesmal $dp_1 \ldots dq_n$ in dem $2n$fachen Integral durch $e^{\Phi} d\varepsilon$ ersetzen, wodurch wir es auf ein einfaches Integral reduzieren, wenn die Grenzen durch die Energie allein ausgedrückt werden und der andere Faktor unter dem Integralzeichen eine Funktion der Energie allein ist oder sonst nur noch von Größen, die bei der Integration konstant bleiben, abhängt[1]).

[1]) Gibbs, l. c., S. 88.

Da nun $d\lambda = dV = e^{\Phi} d\varepsilon$ ist, so wird der in der Systemmenge genommene Durchschnittswert einer Größe u, die sich nur mit der Energie ändert, durch die Gleichung

$$\bar{u} = \int_{v=0}^{\varepsilon=\infty} u\, e^{\frac{\psi-\varepsilon}{kT}+\Phi}\, d\varepsilon$$

(Gibbs, Nr. 269) gegeben werden.

Die Konstante ψ ist bestimmt durch die Gleichung

$$e^{-\frac{\psi}{kT}} = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}+\Phi}\, d\varepsilon.$$

Die untere Grenze $V = 0$ ist ersichtlich äquivalent der Bedingung, daß der Wert von ε der kleinste aller vorkommenden ist.

Wie oben (S. 60) besprochen, setzt Gibbs in der zweiten Definition der Entropie $S_2 = log\, V =$ dem Logarithmus des Phasenvolumens.

Es ergab sich dabei für uns die Erkenntnis, daß gerade diese Form die kanonische Zustandsgleichung wiedergibt, indem sich zeigte, daß für den Fall eines Systems materieller Punkte

$$S_2 = log\, V = f(\varepsilon, v) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (97)$$

sei. Die dritte Gibbssche Definition der Entropie S_3 setzt:

$$S_3 = \Phi = log\, \frac{dV}{d\varepsilon}.$$

29. Kap. Äquivalenz der verschiedenen Entropieansätze.

Wir wollen nun zuerst zeigen, daß für eine große Anzahl von Freiheitsgraden S_3 mit S_2 zusammenfällt.

In dem einfachen, aber wichtigsten Falle, wo das System aus n materiellen Punkten mit den Massen $m_1 \ldots m_n$ besteht, wird, wenn $\varepsilon_p = \varepsilon - \varepsilon_q$ die kinetische Energie darstellt, unter Zuhilfenahme von Dirichlets Formel gefunden:

$$\left.\begin{aligned} V &= m_1{}^3 m_2{}^3 \ldots m_n^3 \int \ldots \int dx_1 \ldots dz_n \int \ldots \int d\dot{x}_1 \ldots d\dot{z}_n \\ &= C \varepsilon_p^{\frac{3n}{2}} \cdot f(v) = C(\varepsilon - \varepsilon_q)^{\frac{3n}{2}} \cdot f(v) \end{aligned}\right\} \quad (98)$$

wo C eine Konstante ist und wo $f(v)$ und die potentielle Energie ε_q nur vom Volumen v abhängt.

Hieraus ergibt sich die kanonische Zustandsgleichung:

$$S_2 = log\, V = \frac{3\,n}{2}\, log\,(\varepsilon - \varepsilon_q) + log\, f(v) + Const\,. \quad (99)$$

Bilden wir uns aber aus der obigen Gleichung:

$$\frac{d\,V}{d\,\varepsilon} = \frac{3\,n}{2}\,(\varepsilon - \varepsilon_q)^{\frac{3\,n}{2}-1}\, C\,.\, f(v)$$

und suchen hieraus

$$S_3 = \Phi = log\,\frac{d\,V}{d\,\varepsilon} = \left(\frac{3\,n}{2} - 1\right) log\,(\varepsilon - \varepsilon_q) + log\, f(v) + Const \quad (100)$$

so sehen wir, da 1 gegen die ungemein große Zahl $\frac{3\,n}{2}$ verschwindet, daß für große n die dritte und zweite Gibbssche Definition der Entropie zusammenfällt. Nun wurde schon früher gezeigt, daß gleichfalls für große n das S_2 mit $S_1 = -\frac{\overline{\psi - \varepsilon}}{k\,T}$ übereinstimmt.

Man kann daher sagen:

Für ein System von sehr vielen Freiheitsgraden werden die verschiedenen Gibbsschen Entropieansätze untereinander äquivalent. Es läßt sich natürlich auch zeigen[1]), daß ihnen dann allen mit dem Boltzmannschen Entropiemaße der Zug gemeinsam ist, daß die Entropie eines Zustandes mit dem Logarithmus der „Wahrscheinlichkeit" dieses Zustandes zusammenfällt.

Es haben P. und T. Ehrenfest darauf hingewiesen, wie verschiedenartig dabei Gibbs und Boltzmann vorgehen.

Gibbs charakterisiert den jeweiligen „Zustand" nur durch die Gesamtenergie ε und die Werte der äußeren Parameter $r_1 \ldots r_m$.

Dementsprechend werde die relative Wahrscheinlichkeit zweier Zustände durch die relative Menge der Phasenpunkte gemessen, die bei bestimmten $r_1 \ldots r_m$ die vorgeschriebene Gesamtenergie ε liefern. Hierbei würden also unterschiedslos außer denjenigen Phasenpunkten, die thermisches Gleichgewicht liefern, auch diejenigen mitgezählt, die beliebig großes Nichtgleichgewicht liefern.

Boltzmann hingegen charakterisiert den jeweiligen „Zustand" des Gases wesentlich detaillierter, nämlich, außer durch die Werte $r_1 \ldots r_m$ noch durch die volle Angabe der Zustandsverteilung, welche die Moleküle besitzen sollen.

[1]) P. und T. Ehrenfest, l. c., S. 81, Anmerk. 230.

Dementsprechend mißt Boltzmann die relative Wahrscheinlichkeit zweier Zustände durch die relative Menge der Phasenpunkte, die dieser engeren Zustandscharakterisierung genügen.

P. und T. Ehrenfest führen weiter aus, daß man nun unmittelbar einsehe, warum das Boltzmannsche Wahrscheinlichkeits- und somit auch sein Entropiemaß durch die Gibbsschen Wahrscheinlichkeits- und Entropiemaße ersetzbar sind. Es beruht das darauf, daß nach Boltzmann die erdrückende Mehrzahl aller Γ-Punkte dem thermischen Gleichgewichte entsprechen. Andererseits ist aber auch ersichtlich, daß die Gibbsschen Entropiemaße nicht imstande sind, das Boltzmannsche Entropiemaß bei Behandlung irreversibler Prozesse in isolierten Systemen zu vertreten, da sie ja die anfänglichen Nichtgleichgewichtszustände unterschiedslos mit den schließlichen Gleichgewichten zusammenfassen.

30. Kap. Die Maxwell-Boltzmannsche Verteilung; kurze Begründung derselben.

Schon wiederholt, insbesondere auf S. 6, haben wir darauf hingewiesen, daß die G-Punkte im Γ-Raum gleichmäßig verteilt sind. Dann ist nach Jeans die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Gas einer bestimmten Bedingung genügt, gleich dem Verhältnis des Gebietes, in dem diese Bedingung erfüllt ist, zum ganzen verfügbaren Raum.

Diese Bemerkung hatte uns dazu geführt, das Maxwellsche Gesetz der „Geschwindigkeitsverteilung" abzuleiten. Mit Hilfe einer Umgestaltung der Grundform können wir zu einer neuen Form, die auch den allgemeinsten, von Boltzmann zuerst betrachteten Fall in sich enthält, gelangen [1]).

Für eine große Zahl von Freiheitsgraden ist nach Boltzmann und Gibbs die Entropie S_n eines Systems von n Partikeln gleich dem Logarithmus des zugehörigen, einer kanonischen Verteilung entsprechenden Phasenvolumens V_n, d. h. es ist

$$S_n = \log V_n = \log \int d\lambda = \text{Gl. (83)}$$
$$= \log \left[m^{3n} \int \ldots \int dx_1\, dy_1 \ldots dz_n \int \ldots \int d\xi_1\, d\eta_1 \ldots d\zeta_n\right],$$

[1]) Wassmuth, Kurze Begründung des Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetzes. Wien. Ber. [IIa], **130**, 159—166 (1921).

wenn mit den lateinischen Buchstaben die Koordinaten eines der Partikeln, mit den griechischen seine Geschwindigkeiten und mit m die allen gleiche Masse bezeichnet werden. Diese Auffassung — das sogenannte zweite Analogon der Entropie — führt nicht allein zu der von Planck mit Recht vorangestellten Form der Zustandsgleichung, sondern gibt auch das oben genannte Verteilungsgesetz (vgl. 1. Aufl.) wieder.

Noch kürzer und einfacher ist aber folgender Weg:

In dem Ausdrucke für V_n haben die Phasen aller Punkte alle möglichen Werte zu durchlaufen. Wir denken uns einen zweiten Fall, in welchem die Phasen des ersten Partikels nur ein geringes Intervall $[x_1$ bis $x_1 + d x_1 \ldots \xi_1$ bis $\xi_1 + d \xi_1 \ldots]$ erfüllen, während die Phasen der übrigen $(n - 1)$ Partikeln sich in den früheren Intervallen bewegen sollen. Das Phasenvolumen im zweiten Falle ist:

$$d \tau_1 . V_{n-1} = [m^3 \, d x_1 \, d y_1 \, d z_1 \, d \xi_1 \, d \eta_1 \, d \zeta_1] . m^{3(n-1)} \int \ldots$$
$$\ldots \int d x_2 \, d y_2 \ldots d z_n \int \ldots \int d \xi_2 \, d \eta_2 \ldots d \zeta_n ;$$

das Verhältnis:

$$d w = (d \tau_1 . V_{n-1} : V_n) \quad \ldots \ldots \ldots (101)$$

stellt die Wahrscheinlichkeit dafür vor, daß die Phasen des ersten Partikels innerhalb der angegebenen Grenzen liegen. Wegen

$$S_n = log \, V_n \quad \text{und} \quad S_{n-1} = log \, V_{n-1}$$

geht (Gl. 101) über in

$$d w = d \tau_1 . e^{(S_{n-1} - S_n)} \quad \ldots \ldots \ldots (102)$$

In diese Gleichung führen wir für die Entropie das sogenannte erste Analogon ein, setzen also

$$S_n = \frac{-\psi_n + \varepsilon_n}{k T} \quad \text{und} \quad S_{n-1} = \frac{-\psi_{n-1} + \varepsilon_{n-1}}{k T},$$

worin ε_n das Scharmittel der Energie für n Partikel und ψ_n die zur Temperatur T gehörende freie Energie bzw. das Scharmittel derselben, und k die bekannte Konstante — kT gleich dem Modul — vorstellt; die Temperatur T selbst kann durch Wegnahme eines Partikels keine meßbare Änderung erfahren. Es wird

$$d w = d \tau_1 . \left[e^{\frac{\psi_n - \psi_{n-1}}{k T}} \right] . e^{\frac{-\varepsilon_n + \varepsilon_{n-1}}{k T}} = d \tau_1 . a . e^{\frac{-\varepsilon_n + \varepsilon_{n-1}}{k T}} \quad (103)$$

Dies ist tatsächlich schon die vollständige Maxwell-Boltzmannsche Formel, denn auch der in der Klammer stehende Koeffizient — er heiße a — läßt sich vermöge der Gleichung

$$1 = \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{kT}} . d\lambda \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (104)$$

wie nun an Beispielen gezeigt werden wird, leicht bestimmen.

I. Ideale Gase. Die potentielle Energie ε_q verschwindet; $\varepsilon = \varepsilon_p =$ der aktuellen Energie. Es wird

$$- \varepsilon_n + \varepsilon_{n-1} = -(\varepsilon_p)_n + (\varepsilon_p)_{n-1}$$
$$= - \frac{m}{2} [\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2] = - \frac{m}{2} c^2,$$

für $c^2 = \xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2$.

Aus Gl. (104) erhält man:

$$e^{-\frac{\psi_n}{kT}} = \int e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} . d\lambda$$

$$= m^{3n} \int \ldots \int dx_1 \ldots dz_n \int \ldots \int e^{-\frac{m}{2kT}(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \cdots + \zeta_n^2)} . d\xi_1 \ldots d\zeta_n.$$

Das Integral über die Geschwindigkeiten besteht aus $3n$ gleichen Faktoren; es ist also (Anhang IV) gleich

$$\left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m}{2kT}\xi_1^2} . d\xi_1\right]^{3n} = \left[\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}\right]^{3n};$$

ebenso zerfällt das Integral über die Koordinaten in n gleiche Faktoren:

$$\iiint dx\, dy\, dz = v,$$

gleich dem Gasvolumen, es wird

$$e^{-\frac{\psi_n}{kT}} = m^{3n} . v^n \left(\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}\right)^{3n}$$

und ebenso

$$e^{-\frac{\psi_{n-1}}{kT}} = m^{3(n-1)} . v^{n-1} \left(\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}\right)^{3(n-1)}.$$

Die Grundgleichung (103) wird nun:

$$dw = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} \frac{dx_1\, dy_1\, dz_1}{v} \cdot d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1 \quad \cdot \cdot \quad (105)$$

Die Integration über die Koordinaten liefert das Maxwellsche Gesetz für die Zahl der Partikel, bei denen die Geschwin-

digkeiten in den Grenzen ξ_1 und $\xi_1 + d\xi_1$, η_1 und $\eta_1 + d\eta_1$, ζ_1 und $\zeta_1 + d\zeta_1$ liegen [Gl. (75)].

II. a) Nicht ideale Gase ohne äußere Kräfte. Das Potential ε_q für die inneren Kräfte $\left(-\frac{\alpha n^2}{v_n}\right)$ wird wegen der Größe von n, wenn n um 1 vermindert wird, sich nicht ändern; der Exponent $(\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1})$ bleibt ungeändert. Dasselbe tritt für den Koeffizienten ein, denn $e^{-\frac{\psi_n}{kT}}$ und $e^{-\frac{\psi_{n-1}}{kT}}$ werden (S. 32):

$$e^{-\frac{\psi_n}{kT}} = m^{3n} \,.\, v^n K_n \,.\left[\sqrt{\frac{2\pi k T}{m}}\right]^{3n},$$

wobei

$$K_n = \prod_{\nu=1}^{n-1} \left(1 - \frac{\nu \beta}{v}\right)$$

ist, und

$$e^{-\frac{\psi_{n-1}}{kT}} = m^{3(n-1)} \,.\, v^{n-1} K_{n-1} \,.\left[\sqrt{\frac{2\pi k T}{m}}\right]^{3(n-1)}.$$

Dabei ist β die sogenannte Deckungssphäre.

Man sieht sofort, daß K_n und K_{n-1} zusammenfallen, wenn n groß ist. Gleichung (105) bleibt, wenn äußere Kräfte fehlen, bestehen. Das ändert sich aber sofort für

II. b) Nicht ideale Gase, auf die äußere Kräfte, z. B. die Schwerkraft — sie soll den positiven z entgegen wirken —, einwirken. Dann ist auch für große n die Differenz der von den äußeren Kräften herrührenden potentiellen Energien nicht Null. Seien dieselben z. B. für die Schwerkraft:

$$\varphi_n = + mg \sum_1^n z_n, \qquad \varphi_{n-1} = + mg \sum_1^{n-1} z_n$$

und

$$\varphi_n - \varphi_{n-1} = + mg z_0,$$

wo z_0 zum betrachteten Partikel gehört.

Man kommt so zu Boltzmanns Formel:

$$dw = \alpha \,.\, e^{-\frac{m}{2kT}(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) - \frac{1}{kT}(\varphi_n - \varphi_{n-1})} \,.\, d\tau$$

und sieht auch sofort, daß das nach (104) bestimmbare α in zwei Faktoren α_1 und α_2, entsprechend der aktuellen bzw. potentiellen Energie zerfällt und sinngemäß $d\tau = d\tau_1 \,.\, d\tau_2$ gesetzt werden kann.

Es spiegelt sich in dieser Zerlegung das Gesetz von dem Produkte der Wahrscheinlichkeiten gleichzeitiger Ereignisse wieder.

Von Boltzmann (1868) rührt eine bedeutsame Verallgemeinerung des Maxwellschen Ansatzes her. Boltzmann stellt sich vor, daß jedes Molekül aus r Atomen bestehe, die durch anziehende Kräfte miteinander verbunden sind, und daß eventuell noch eine äußere Kraft, z. B. die Schwerkraft, auf das Gas einwirke. Bezeichnet dann $\varDelta\tau$ einen sehr kleinen Variabilitätsbereich für den Zustand eines Moleküls, so ist die Zahl der Moleküle, deren Zustand im Variabilitätsbereich $\varDelta\tau$ liegt, im Falle des Wärmegleichgewichts:

$$f\varDelta\tau = a\,e^{-\beta\varepsilon}\varDelta\tau \quad \ldots \ldots \ldots \quad (106)$$

wobei nun ε die totale Energie, die das Molekül in diesem Zustande besitzt, darstellt; α und β sind zwei Konstante, die sich aus der Gesamtzahl und der Energie der Moleküle bestimmen.

Es tritt also im Exponenten neben der kinetischen auch die potentielle Energie des betreffenden Moleküls auf.

Wir wollen wenigstens an einem Beispiele zeigen, daß schon die obige Formel (Gleichung 101 und 102) zum Boltzmannschen Ausdruck — dem Auftreten der totalen Energie ε im Exponenten — führt.

Das Gasquantum bestehe aus N Punktmolekeln, die elastisch an Gleichgewichtslagen gebunden sind. Die Koordinaten jedes Moleküls seien von einer Gleichgewichtslage aus gerechnet.

Es ist also dasselbe Beispiel, wie wir es schon zur Veranschaulichung der Streuung (Dispersion) der Energie herangezogen haben. Nennen wir ε die gesamte Energie, so ist dieselbe gebunden an die Gleichung (63) oder:

$$1 = \frac{K}{2\,\varepsilon}\,[x_1^2 + \cdots + z_N^2] + \frac{m}{2\,\varepsilon}\,[\xi_1^2 + \cdots + \zeta_N^2],$$

welche für verschiedene ε eine Schar ähnlicher Ellipsoide vorstellt.

Das Phasenvolumen V_N ist gegeben durch:

$$V_N = m^{3N}\int \ldots \int d x_1 \ldots d z_N . d\xi_1 \ldots d\zeta_N,$$

wo die $6\,N$ Veränderliche an die Gleichung (63) gebunden sind.

Da die $6\,N$ Halbachsen des allgemeinen Ellipsoids der Reihe nach $\sqrt{\frac{2\,\varepsilon}{K}}, \sqrt{\frac{2\,\varepsilon}{K}} \cdots \sqrt{\frac{2\,\varepsilon}{m}} \cdots \sqrt{\frac{2\,\varepsilon}{m}}$ sind, so findet man unter

Heranziehung der Gleichung (II) des Anhangs III

$$V_N = (2\pi)^{3N} (m.K)^{\frac{3N}{2}} \varepsilon^{3N} \frac{1}{\Gamma(1+3N)}.$$

Denken wir uns das erste Molekül weggelassen, so bekommen wir aus dieser Formel das Phasenvolumen für die $(N-1)$ Molekel, indem wir statt N die Zahl $(N-1)$ schreiben und statt ε den Wert $\varepsilon - \varepsilon_1$ setzen, wo nun:

$$\varepsilon_1 = \frac{K}{2}[x_1^2 + y_1^2 + z_1^2] + \frac{m}{2}[\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2]$$

gleich der gesamten Energie des ersten Moleküls ist. Es wird:

$$V_{N-1} = (2\pi)^{3(N-1)} (mK)^{3/2(N-1)} (\varepsilon - \varepsilon_1)^{3(N-1)} \frac{1}{\Gamma[1+3(N-1)]}.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{V_{N-1}}{V_N} = e^{S_{N-1} - S_N} = (2\pi)^{-3} (mK^{-3/2}) \frac{\Gamma(1+3N)}{\Gamma[1+3(N-1)]} \varepsilon^{-3} \left[\left(1 - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}\right)^{\varepsilon}\right]^{\frac{3(N-1)}{\varepsilon}}.$$

Geht man zur Grenze für sehr große N über und bedenkt, daß (S. 56)

$$lim \frac{\Gamma(1+x)}{\Gamma[1+(x-a)]} = x^{+a},$$

so findet man:

$$\frac{V_{N-1}}{V_N} = e^{S_{N-1} - S_N} = (2\pi)^{-3} (mK)^{-3/2} \varepsilon^{-3} (3N)^{+3} \varepsilon^{-\frac{3(N-1)}{\varepsilon}\varepsilon_1}.$$

Nun wurde schon früher (Gl. 68) bewiesen, daß der Mittelwert $\bar{\varepsilon}$ der totalen Energie (in diesem Falle) $\bar{\varepsilon} = 3NkT$ ist.

Setzt man diesen Wert für $\varepsilon = \bar{\varepsilon} = 3NkT$ ein, so erhält man:

$$dw = d\tau_1 \frac{V_{N-1}}{V_N} = d\tau_1 \left(\frac{\sqrt{mK}}{2\pi kT}\right) e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}.$$

Dabei ist:

$$\varepsilon_1 = \frac{m}{2}(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) + \frac{K}{2}(x_1^2 + y_1^2 + z_1^2) = \frac{m}{2}c^2 + \frac{K}{2}r^2,$$

wenn

$$\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 = c^2 \quad \text{und} \quad x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 = r^2$$

gesetzt werden.

Schreiben wir für das Volumelement $dx_1\, dy_1\, dz_1$ den Wert $4\pi r^2 dr$, nehmen ebenso $d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1 = 4\pi c^2 dc$ und setzen $dw = \frac{dN}{N}$, so erhalten wir wegen:

$$d\tau_1 = m^3\, dx_1\, dy_1\, dz_1\; d\xi_1\, d\eta_1\, d\zeta_1$$

in unserem Beispiele:

$$\frac{dN}{N} = \frac{(Km)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \cdot 4\pi r^2 dr \,.\, 4\pi c^2 dc \,.\, e^{-\frac{1}{T}\left[\frac{m}{2}c^2 + \frac{K}{2}r^2\right]} \quad . \; . \; (107)$$

Hierdurch ist die Anzahl dN der Moleküle gegeben, für welche die Geschwindigkeiten zwischen c und $c + dc$ und die Entfernungen von der Gleichgewichtslage zwischen r und $r + dr$ liegen.

Ist dieser Ausdruck vollständig richtig, so muß:

1. Die Integration über alle c von $c = 0$ bis $c = \infty$ und über alle r von $r = 0$ bis $r = \infty$ die Summe aller Moleküle, d. i. N ergeben. Daß dies stattfindet, wird leicht mit Hilfe der Formel (siehe Anhang III)

$$\int_0^\infty e^{-Kx^2} x^2\, dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \cdot \frac{1}{K^{3/2}}$$

nachgewiesen.

2. Es muß sich aber auch die gesamte Energie, nach Gl. (107) berechnet, gleich $3NkT$ ergeben. Multipliziert man $\frac{m}{2}c^2 + \frac{K}{2}r^2$ mit dN und integriert man nun wieder zwischen $c = 0$ und $c = \infty$ und $r = 0$ und $r = \infty$, so erhält man tatsächlich für die gesamte mittlere Energie den Wert

$$3N\frac{kT}{2} + 3N\frac{kT}{2} = 3NkT;$$

man benutzt hierzu die Formel:

$$\int_0^\infty e^{-Kx^2} x^4\, dx = \frac{3}{8}\sqrt{\pi}\,\frac{1}{K^{5/2}};$$

die obige Gl. (107) liefert also bis auf die Koeffizienten richtig das gesuchte Gesetz.

Wir haben bisher die zweite Gibbssche Definition der Entropie: $S_n = log\, V_n$ verwendet. Es hindert aber nichts, auch die dritte Definition: $S_n = log\, \frac{dV}{d\varepsilon}$ zu gebrauchen. Führt man für unser Beispiel in dieser Art die Rechnung durch, so überzeugt man sich, daß nun die Form

$$dw = d\tau_1 \frac{V_N}{V_{N+1}} = d\tau_1\, e^{S_N - S_{N+1}}$$

genau den obigen Ausdruck mit den gleichen Koeffizienten liefert. Es sind die Indizes im Exponenten gegen früher um eins erhöht; die Ursache liegt darin, daß bei der Differentiation des früheren V_n nach ε der Exponent des ε um eins vermindert wird[1]).

Wir sehen aus diesem einen Beispiel, wie wesentlich schneller die oben gebrauchte gleichzeitige Benutzung von Gl. (102) und der Formel $S.kT = -\psi + \varepsilon$ zum Ziele, d. i. zur Maxwell-Boltzmannschen. Gl. (103), führt.

Betrachten wir ferner z. B ein vertikales Prisma, das Luft, unter dem Einflusse der Schwerkraft stehend, enthalte, und seien die Grenzen der horizontalen Dimensionen $x = 0$ bis $x = a_1$, bzw. $y = 0$ bis $y = b_1$, so wird, wenn zur Abkürzung $\frac{mg}{kT} = s$ gesetzt wird, aus (103) und (104) (für die Koordinaten) erhalten:

$$e^{-\frac{\psi_n}{kT}} = a_1^n b_1^n \cdot \frac{1}{s^n}, \quad e^{-\frac{\psi_{n-1}}{kT}} = a_1^{n-1} b_1^{n-1} \frac{1}{s^{n-1}}$$

und demnach der Koeffizient

$$e^{-\frac{\psi_n - \psi_{n-1}}{kT}} = \frac{1}{a_1 b_1} \cdot s,$$

und (zerlegt):

$$dw_2 = \frac{1}{a_1 b_1} \cdot s e^{-s.z}.dz.$$

Multipliziert man diese letzte Gleichung mit der Anzahl n der Teilchen, so bekommt man die Zahl dn der Partikeln, die zwischen z und $z + dz$ liegen. Nimmt man die Logarithmen, so gelangt man, da mit dn der Druck wächst, zur Formel für die barometrische Höhenmessung. Die letzten zwei Gleichungen stimmen im wesentlichen mit denen, die C. Schaefer[2]) in seinem Buche gebracht hat.

Die Anwendung von Boltzmanns Gleichung (S. 77 unten) auf schwere, kolloidale Lösungen läßt sofort ersehen, daß die Teilchen-

---

[1]) Wassmuth: Über eine neuartige, der statistischen Mechanik entnommene Formulierung des Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetzes. Wien. Ber. **123**, 511—522 (1914). Die Deutung des Exponenten von e als proportional der Differenz gewisser Entropien findet sich auch, wie sich nachträglich herausstellte, bei: M. v. Smoluchowski: Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes. Göttinger Vorträge 1913.

[2]) C. Schaefer, Theoret. Physik, II, 1, S. 465, Gl. 185, 186 u. 187.

zahlen eine geometrische Reihe bilden, falls die zugehörigen Höhen eine arithmetische Reihe darstellen. Dies fand Perrin (1914) durch Beobachtungen mit dem Mikroskop in glänzender Weise bestätigt. Es gelang ihm auch, hieraus für die Loschmidtsche Zahl einen Wert (rund: $60 . 10^{22}$) zu erhalten, der mit den auf ganz andere Art erhaltenen Ergebnissen trefflich übereinstimmt.

Diese Beispiele lassen erkennen, daß die Konstante a in (103′), die sich aus den ψ_n und ψ_{n-1} aufbaut, mittels (104) bestimmt werden kann. Man fühlt aber, daß es noch einfacher gehen muß, da Faktoren sich tilgen. In der Tat ist

$$a = e^{-\frac{\psi_{n-1}}{kT}} : e^{-\frac{\psi_n}{kT}} = \int e^{-\frac{\varepsilon_{n-1}}{kT}} . d\lambda' : \int e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} . d\lambda,$$

wobei $d\lambda = d\tau_1 . d\lambda'$ ist.

Hiermit wird schließlich:

$$1 : a = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 . e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (108)$$

Es ist $\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1} = \varepsilon_1$ gleich der gesamten Energie des ersten Partikels oder — nach Jeans — jener Partie, die einer bestimmten Bedingung genügt.

Dieser Ausdruck steht in Übereinstimmung mit der bekannten, meistgebrauchten Methode, um a zu ermitteln. Nach (104) muß aus

$$dw = \frac{dn}{n} = d\tau_1 . a . e^{\frac{-\varepsilon_n + \varepsilon_{n-1}}{kT}},$$

wenn über alle Phasen integriert wird, folgen:

$$1 = a \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \, e^{\frac{-\varepsilon_n + \varepsilon_{n-1}}{kT}},$$

das ist die obige Form. Das Maxwell-Boltzmannsche Gesetz lautet nun:

$$dw = \frac{dn}{n} = \frac{d\tau_1}{\int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \, e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}} \cdot e^{\frac{-\varepsilon_n + \varepsilon_{n-1}}{kT}} \quad \ldots\ldots \quad (109)$$

Zerfällt ε_1 in mehrere Posten, so zerlegt sich nach der Formel (108) a ebenfalls in Faktoren getreu dem Gesetze vom Produkte der Wahrscheinlichkeiten.

Multipliziert man ferner in (109) dn mit ε_{n-1} und integriert wieder über alle Phasen des ersten Partikels, so wird:

$$\int \frac{\varepsilon_{n-1}\, dn}{n} = \int d\tau_1 \, . \, \varepsilon_{n-1} \, . \, e^{\frac{\psi_{n-1} - \varepsilon_{n-1}}{kT}} : \int d\tau_1 \, e^{\frac{\psi_{n-1} - \varepsilon_{n-1}}{kT}},$$

das ist gleich dem Mittelwerte von ε_{n-1}.

Die Regel (103, 109) führt in den obigen Beispielen rasch zum Ziele. Desgleichen in

III. der Magnetisierungstheorie[1]), wie sie von Langevin und Weiss geschaffen wurde. Nennt man im Sinne Webers m das Moment eines sich unter dem Einflusse der magnetisierenden Kraft H um den Winkel α drehenden Molekularmagnets, so ist das Potential Φ für diesen Elementarmagnet:

$$\Phi = -m H \cos \alpha.$$

Wird nur eine Gattung von Phasen: $\alpha_1 \ldots \alpha_n$ angenommen, so daß man von der Differenz der Geschwindigkeiten vorderhand ganz absieht, so ist

$$\Phi_n - \Phi_{n-1} = -m H \cos \alpha_1 = \varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}$$

und der Koeffizient a bestimmt durch

$$1 : a = \int e^{+\frac{mH}{kT} \cos \alpha} \, . \, d \cos \alpha$$

oder es ist:

$$d w' = \frac{dn}{n} = \frac{e^{+\frac{mH}{kT} \cos \alpha}}{\int e^{+\frac{mH}{kT} \cos \alpha} \, . \, d \cos \alpha} \quad \ldots\ldots \quad (110)$$

genau wie bei Wereide[2]).

IV. Ungemein schnell erledigt sich der Fall, den P. und T. Ehrenfest zur Erläuterung der Dispersion der Energie[3]) gebracht haben (S. 49 und 79).

Ein Gasquantum bestehe aus n Partikeln, die elastisch an Gleichgewichtslagen, von wo aus die Koordinaten gezählt werden, gebunden seien. Der Ausdruck für die ganze Energie (Gl. 63)

$$\varepsilon_n = \frac{m}{2} [\xi_1^2 + \cdots + \zeta_n^2] + \frac{K}{2} [x_1^2 + \cdots + z_n^2]$$

---

[1]) P. Ehrenfest, Note on the paramagnetism of solids Communicat. Suppl. 44, p. 55—60.

[2]) Wereide, Statistical theory, p. 48.

[3]) P. und T. Ehrenfest, Enzykl., IV, 2, II, H. 6.

liefert, wenn zur Abkürzung $\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 = c^2$ und $x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 = r^2$ gesetzt werden, für

$$\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1} = \frac{m}{2} c^2 + \frac{K}{2} r^2$$

und demnach [nach (108)]:

$$1 : a = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{K}{2kT} x_1^2} . \, d x_1\right]^3 . m^3 \left[e^{-\frac{m}{2kT} \xi_1^2} . \, d \xi_1\right]^3$$

$$= \left(\sqrt{\frac{2 \pi k T}{K}}\right)^3 . m^3 \left(\sqrt{\frac{2 \pi k T}{m}}\right)^3,$$

so daß schließlich wegen

$$d x_1 \, d y_1 \, d z_1 = 4 \pi r^2 d r, \quad d \xi_1 \, d \eta_1 \, d \zeta_1 = 4 \pi c^2 d c$$

wird:

$$d w = \frac{d n}{n} = \left(\frac{m}{2 \pi k T}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{K}{2 \pi k T}\right)^{\frac{3}{2}} . e^{-\frac{m c^2}{2 k T} - \frac{K r^2}{2 k T}}$$

$$. 4 \pi c^2 d c . 4 \pi r^2 d r. \quad . \quad . \quad (111)$$

in vollster Übereinstimmung mit Gleichung (107).

Es gibt dn die Zahl der Partikeln an, deren Geschwindigkeiten zwischen c und $c + dc$ und deren Entfernungen vom Ursprung zwischen r und $r + dr$ liegen[1]).

V. Als letztes Beispiel möge der zuerst von M. v. Smoluchowski[2]) behandelte Fall der Dichteschwankungen in Gasen und Lösungen kurz behandelt werden.

Ist v das spezifische Volumen des Gases, $p - p_0$ die Druckerhöhung, so wird — gerade im Sinne von Jeans — das Integral

$$J = \int_{v_0}^{v} (p - p_0) \, d v^* = - \varepsilon_1,$$

das ist gleich der negativen Energie jener Partie sein, die einer bestimmten Bedingung unterworfen ist. Smoluchowski entwickelt J in eine Reihe, so daß

$$J = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{v_0} \frac{(v - v_0)^2}{2} + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{v_0} \frac{(v - v_0)^3}{2 . 3} + \cdots$$

ist und führt die Verdichtung δ mittels $v : v_0 = 1 + \delta$ ein. Bricht die Reihe schon mit dem ersten Gliede ab, so daß für ideale Gase wegen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{v_0} = - \frac{R T}{m v_0^2} \quad \text{und} \quad (v - v_0)^2 = v_0^2 \delta^2$$

---

[1]) Vgl. Wassmuth, l. c., S. 64.

[2]) M. v. Smoluchowski, Annalen **25**, 210, 1908.

*) Die elementare Arbeit $p d v$ ist gleich der Abnahme der potentiellen Energie.

nun J übergeht in $-\frac{1}{2}\frac{RT}{m}\delta^2$ und wird noch abkürzungsweise $\frac{RT}{mkT}=\nu$ gesetzt, so erhält man aus (103)

$$dw = a.e^{-\frac{1}{2}\nu.\delta^2}.d\delta \quad \ldots\ldots\ldots (112)$$

und es ist nach (108):

$$1:a = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}\nu.\delta^2}.d\delta = \sqrt{\frac{2\pi}{\nu}} \quad \ldots\ldots (113)$$

Ganz analog ist der Fall zu behandeln, wenn — wie im kritischen Punkte eines Gases — mehrere Glieder der Reihe verschwinden. In der Hinsicht und insbesonders der experimentellen Bestätigungen wegen sei wieder auf C. Schaefer[1]) verwiesen.

Zeigen (103) und (104) den Aufbau des a aus den ψ_n und ψ_{n-1}, so liefert (108) die rasche Bestimmung von a, indem $\varepsilon_1 = \varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}$ gleich dem Exponenten in (109) oben ist; zerfällt dieser Exponent in mehrere Posten, so zerfällt auch $d\tau_1$ und analog a und dw — entsprechend dem Gesetze vom Produkte der Wahrscheinlichkeiten — in mehrere Faktoren.

31. Kap. Ein Grund zur Aufstellung der kanonischen Form.

Wir erkannten, daß eine Verteilung der Systeme nach der Regel: Dichte $\varrho = f(\varepsilon)$ einen stationären Zustand bedingt; es bleibt $\varrho\, d\lambda$ im Laufe der Zeit konstant, indem ebensoviel Systeme in das Volumelement $d\lambda$ ein- als austreten. Auch konnten wir ersehen, daß die von Gibbs gebrauchte kanonische Form: $\varrho = Ne^{\frac{\psi-\varepsilon}{kT}}$ sich nützlich erwies. Warum aber gerade diese Form und nicht eine andere Funktion der Energie — die mikrokanonische Verteilung natürlich ausgenommen — gewählt wurde, ist nicht zu ersehen.

Gibbs selbst meint, daß die kanonische Verteilung den denkbar einfachsten Fall vorstelle, da sie die Eigenschaft hat, daß, wenn das System aus Teilsystemen mit besonderen Energien besteht, die Gesetze der Phasenverteilung in den einzelnen Teilen von derselben Natur sind. Damit soll wohl ausgedrückt werden, daß, falls

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \cdots + \varepsilon_r \quad \text{und} \quad \psi = \psi_1 + \cdots + \psi_r$$

[1]) C. Schaefer, l. c., S. 477 ff.

ist, man hat:

$$P = \frac{\varrho}{N} = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{kT}} = e^{\frac{\psi_1 - \varepsilon_1}{kT}} . e^{\frac{\psi_2 - \varepsilon_2}{kT}} \ldots e^{\frac{\psi_r - \varepsilon_r}{kT}} = P_1 P_2 \ldots P_r,$$

wo irgend ein P_s gegeben durch:

$$P_s = e^{\frac{\psi_s - \varepsilon_s}{kT}}$$

also dieselbe Form hat, die P aufweist.

Wir wollen im folgenden nachweisen, daß für einen stationären Zustand der Mittelwert der kinetischen Energie, falls die Impulse (Geschwindigkeiten) alle möglichen Werte annehmen, nur dann von der jeweiligen Konfiguration unabhängig ist, wenn die Dichte ϱ die kanonische Form aufweist.

Wir setzen vorerst die Dichte ϱ in der gewiß allgemeinen Form:

$$\varrho = F\left(\frac{\psi - \varepsilon}{k T_1}\right) = F(\eta) \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (114)$$

voraus, wo F eine vorderhand unbestimmte Funktion der Energie ε darstellen soll, so daß der stationäre Zustand verbürgt ist.

Die generellen Koordinaten seien $q_1 \ldots q_n$ und die Impulse $p_1 \ldots p_n$. Da die kinetische Energie ε_p eine quadratische Form der $p_1 \ldots p_n$ ist, so muß:

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} p_1 \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial p_1} + \cdots + \frac{1}{2} p_n \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial p_n}$$

sein, wobei rechts statt ε_p auch ε gesetzt werden kann.

Für den Mittelwert des ersten Postens dieser Summe finden wir:

$$\overline{\frac{1}{2} p_1 \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial p_1}} = \frac{\int \cdots \int d q_1 \ldots d q_n d p_2 \ldots d p_n \int \frac{1}{2} p_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1} F(\eta) d p_1}{\int \cdots \int d q_1 \ldots d q_n d p_2 \ldots d p_n \int F(\eta) d p_1} \cdot \quad (115)$$

Wegen $\frac{\psi - \varepsilon}{k T_1} = \eta$ wird $-\frac{1}{k T_1} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1} = \frac{\partial \eta}{\partial p_1}$ und falls man noch $F(\eta) = \frac{\partial G(\eta)}{\partial \eta}$ setzt, wo $G(\eta)$ eine neue Funktion von η darstellt, wird:

$$\begin{aligned} \int \frac{1}{2} p_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1} F(\eta) d p_1 &= -\frac{k T_1}{2} \int p_1 \frac{\partial G(\eta)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial p_1} d p_1 \\ &= -\frac{k T_1}{2} p_1 G(\eta) + \frac{k T_1}{2} \int G(\eta) d p_1, \end{aligned}$$

wo für die Grenzen der Integration die entsprechenden Werte der p_1 zu nehmen sind.

Es werde angenommen, daß sich diese Grenzen und die Funktion $G(\eta)$ so wählen lassen, daß das außerhalb des Integrals stehende Glied verschwindet, d. h. daß

$$|p_1 G(\eta)| = 0 \quad \text{. . . . . (116)}$$

sei. Dann wird der Durchschnittswert des ersten Postens der kinetischen Energie:

$$\overline{\frac{1}{2} p_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1}} = \frac{k T_1}{2} \frac{\int \ldots \int d q_1 \ldots d q_n \, d p_2 \ldots d p_n \int G(\eta) \, d p_1}{\int \ldots \int d q_1 \ldots d q_n \, d p_2 \ldots d p_n \int F(\eta) \, d p_1}.$$

Schreiben wir diesem Durchschnittswert die Bedingung (A) vor, daß er unabhängig sei von der vorhandenen Konfiguration, d. i. unabhängig von den Werten der $q_1 \ldots q_n$, so kann dies unter der Voraussetzung, daß die Grenzen der p von den q nicht abhängen, jedenfalls geschehen, wenn

$$G(\eta) = F(\eta) f_1(T_1) \quad \text{. . . . . (117)}$$

ist, wobei $f_1(T_1)$ eine Funktion der für alle Systeme konstanten T_1 ist und als Teil der kinetischen Energie positiv sein muß.

Die Beziehung (117) ist also hinreichend; es läßt sich aber auch zeigen, daß sie notwendig gelten muß, wenn die Bedingung A erfüllt sein soll.

Die Annahme A führt schon zur kanonischen Form, denn aus (117) folgt:

$$\frac{1}{f_1(T_1)} = \frac{F(\eta)}{G(\eta)} = \frac{1}{G(\eta)} \frac{\partial G(\eta)}{\partial \eta}, \text{ d. i. } G(\eta) = C \cdot e^{\frac{\eta}{f_1}},$$

wo C die Konstante T_1 enthalten kann. Weiter wird:

$$F(\eta) = \frac{\partial G(\eta)}{\partial \eta} = \frac{C}{f_1(T_1)} e^{\frac{\eta}{f_1(T_1)}}, \text{ d. h. } \varrho = \frac{C}{f_1(T_1)} e^{\frac{\psi - \varepsilon}{f(T_1)}}.$$

Nehmen wir $C = f_1(T_1) = 1$, so gelangen wir zur kanonischen Form; der obige Mittelwert: $\overline{\frac{1}{2} p_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1}}$ wird dann gleich $\frac{1}{2} k T$ und der von ε_p wird $\frac{n}{2} k T$. [Gehen die Grenzen der p von $-\infty$ bis $+\infty$, so daß sie von den q unabhängig werden, so ist auch (116) erfüllt.]

Setzt man voraus, daß die Grenzen der p von $-\infty$ bis $+\infty$ gehen, so folgt umgekehrt aus der Forderung, daß der Durchschnittswert der kinetischen Energie eines Systems von der Konfiguration [1]) (den verschiedenen Werten der q) unabhängig ist, notwendig die kanonische Form für ϱ. Der Durchschnittswert von ε_p ist nämlich gleich der Summe der n Posten von der Form $\overline{\frac{1}{2} p_s \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial p_s}}$; diese sämtlichen n Posten müssen aber untereinander gleich sein, da kein Grund für das Überwiegen eines Summanden vorliegt.

32. Kap. Elemente der Quantentheorie [2]).

Wie wir sahen, liefert das Gleichverteilungsprinzip für jeden Freiheitsgrad — unabhängig von dessen Qualität — den gleichen Beitrag für die mittlere kinetische Energie, nämlich: $\frac{1}{2} k T$. Es müßte demnach die spezifische Wärme konstant sein, was nur für höhere Temperaturen zutrifft.

Planck ist es gelungen, eine derartige Zusatzhypothese (die Quantentheorie) zum Gleichverteilungsprinzip zu liefern, daß bisher alle Folgerungen hieraus durch das Experiment bestätigt wurden. Um Plancks so fruchtbare Idee zu veranschaulichen, betrachten wir einfache Sinusschwingungen eines einem Körper zugehörigen materiellen Punktes [Koordinate x, Impuls ξ, Schwingungszahl ν], so daß seine Energie ε_0 gleich ist.

$$\varepsilon_0 = \frac{\xi^2}{2m} + \frac{m}{2} (2 \pi \nu)^2 x^2.$$

Suchen wir die Punkte auf, für die ε_0 konstant bleibt, so liegen diese ersichtlich auf einer Ellipse vom Flächeninhalte:

$$F_0 = \pi \cdot (2 m \varepsilon_0)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{2 \varepsilon_0}{m [2 \pi \nu]^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\varepsilon_0}{\nu}.$$

Bleibt ν konstant und geht ε_0 in ε_1 über, so ist die Fläche der zugehörigen Ellipse: $F_1 = \frac{\varepsilon_1}{\nu}$, also die Fläche des Ringes zwischen den beiden Ellipsen: $F_1 - F_0 = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\nu}$. Ebenso wird,

---

[1]) Wassmuth, Über die Wahl der kanonischen Verteilung. Wien. Ber. **117**, 1253—1260 (1908).

[2]) Eine eingehende Darstellung der Quantenstatistik erscheint demnächst in der Enzyklopädie, bearbeitet von A. Smekal.

falls λ eine ganze, positive Zahl vorstellt, die Fläche des Ringes zwischen F_λ und der vorhergehenden Ellipse:

$$F_\lambda - F_{\lambda-1} = \frac{\varepsilon_\lambda - \varepsilon_{\lambda-1}}{\nu} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (118)$$

sein. [Diese Gleichung (118) erhält man schnell, wenn man die Jakobische Beziehung $d\xi\, dx = d\varepsilon\, dt$ über die Fläche des Ringes integriert. Es wird $\int dt =$ Schwingungsdauer $= \frac{1}{\nu}$ und $\int d\varepsilon = \varepsilon_\lambda - \varepsilon_{\lambda-1}$ [1])]. Planck setzt nun als grundlegende Annahme:

$$\varepsilon_\lambda = \lambda h \nu \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (119)$$

wo h — das Wirkungsquantum genannt — eine universelle Konstante vorstelle. Die Flächen der aufeinanderfolgenden Ringe werden also:

$$F_1 - F_0 = h, \; F_2 - F_1 = h, \; F_3 - F_2 = h \text{ usw.} \quad \ldots \quad (119')$$

so daß also die Fläche irgend eines Ringes (Elementargebietes) dem Wirkungsquantum h gleich ist.

Plancks Grundannahme: $\varepsilon_\lambda = \lambda h \nu$ Gl. (119) weist auf eine sprunghafte Änderung der Energie hin. Nur für sehr kleine ν, d. h. für sehr langsame Schwingungen, können wir von einer nahezu stetigen Änderung reden. Bei den sehr schnellen Schwingungen der Moleküle findet dieses nicht statt. Die Energie ist nun abhängig von der Schwingungszahl ν, d. i. von der Qualität der Schwingung.

Wir wollen nun den mittleren Wert aller ε_λ, für $\lambda = 0$, 1, 2, 3 ... für eine kanonische Verteilung bestimmen, wobei nun statt der früheren kontinuierlichen Integration eine diskontinuierliche Summation auftritt.

Es wird hier wegen: $1 = \sum e^{\frac{\psi - \varepsilon_\lambda}{kT}}$, da sich $e^{\frac{\psi}{kT}}$ weghebt, der Mittelwert

$$\bar{\varepsilon}_\lambda = \bar{\varepsilon} = \frac{\sum \varepsilon_\lambda e^{-\frac{\varepsilon_\lambda}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_\lambda}{kT}}},$$

---

[1]) Wassmuth, Phasenvolumen. Wien. Ber. **128** (1919).

wo sich die Summation auf alle λ, von $\lambda = 0, 1, 2,$ bis ∞ bezieht. Da nun $\varepsilon_\lambda = \lambda h \nu$ ist Gl. (119), wird der Mittelwert

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum\limits_{\lambda=0}^{\infty} \lambda h \nu \, e^{-\frac{\lambda h \nu}{k T}}}{\sum\limits_{\lambda=0}^{\infty} e^{-\frac{\lambda h \nu}{k T}}} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (120)$$

Um diese Summation auszuführen, setzen wir, der Abkürzung wegen: $\frac{h \nu}{k T} = x$, so daß der Nenner in Gl. (120)

$$\sum e^{-\lambda \frac{h\nu}{kT}} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} e^{-\lambda x} = e^0 + e^{-x} + e^{-2x} + \cdots = \frac{1}{1 - e^{-x}}$$

wird. Analog ist der Zähler:

$$\sum \lambda h \nu e^{-\lambda x} = h \nu [e^{-x} + 2 e^{-2x} + 3 e^{-3x} + \cdots]$$
$$= h \nu e^{-x} [1 + 2 e^{-x} + 3 e^{-2x} + \cdots]$$

Wir setzen $e^{-x} = z$ und differenzieren die für $z < 1$ stets konvergierende Reihe:

$$\frac{1}{1 - z} = 1 + z + z^2 + z^3 + \cdots$$

nach z, so daß wir erhalten:

$$\frac{1}{(1 - z)^2} = 1 + 2z + 3z^2 + \cdots,$$

sicher ebenfalls konvergierend, der Zähler von Gl. (120) wird somit gleich

$$h \nu e^{-\frac{h\nu}{kT}} \cdot \frac{1}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^2} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (121)$$

und demnach:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h \nu}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (122)$$

Dies ist die berühmte Formel von Planck für die mittlere Energie $\bar{\varepsilon}$ eines linearen Oszillators, welche die Abhängigkeit des $\bar{\varepsilon}$ von der Schwingungszahl ν und der Temperatur T wiedergibt und die bisher in allen ihren Folgerungen bestätigt wurde. Für die universelle Konstante h fand Planck aus den Strahlungserscheinungen den Wert: $h = 6.415 . 10^{-27}$ erg/sec, während neuere Bestimmungen nach ganz anderen Methoden nur wenig höhere Werte ($6{,}55 . 10^{-27}$) ergaben. Dies ist sicher ein Beweis für die Richtigkeit von Plancks Annahme.

33. Kap. Stefans Gesetz für die Wärmestrahlung.

Um sofort eine Anwendung von Plancks Formel (122) zu geben, wollen wir hieraus das Stefansche Gesetz für die Wärmestrahlung ableiten. Wir denken uns ein rechtwinkliges Prisma mit den Kanten X, Y, Z, in dessen Raum (parallel mit den Kanten) die Strahlung vor sich geht. Im Sinne der elektromagnetischen Lichttheorie beschreiben auch hier die Teilchen Wellen mit den verschiedensten Wellenlängen (λ), nur muß dort, wo der Wärmestrahl die Wand trifft, ein Knoten sein. Es wird also ($\| X$) sein:

$$\frac{1}{2}\lambda_1 = \frac{X}{1}, \quad \frac{1}{2}\lambda_2 = \frac{X}{2}, \quad \frac{1}{2}\lambda_3 = \frac{X}{3} \cdots$$

oder, falls c die Lichtgeschwindigkeit vorstellt, wegen $\lambda_s \nu_s = c$ auch:

$$1 = \frac{2\,X}{c}\nu_1, \quad 2 = \frac{2\,X}{c}\nu_2 \ldots \quad n = \frac{2\,X}{c}\nu.$$

Da die Schwingungen eines Teilchens bekanntlich senkrecht zum Strahl geschehen, so wird nach dem letzten Ausdruck die Zahl der Schwingungen $\|$ zur y-Achse

$$n_y = \frac{2\,X}{c}\nu_y,$$

oder das Differential:

$$d\,n_y = \frac{2\,X}{c}\,d\,\nu_y$$

sein. Analog ist:

$$d\,n_z = \frac{2\,Y}{c}\,d\,\nu_z \quad \text{und} \quad d\,n_x = \frac{2\,Z}{c}\,d\,\nu_x.$$

Jeder einzelnen der Schwingungen entsprechen $d\,n_y$- und $d\,n_z$-Schwingungen, so daß wir für die Zahl der Schwingungen $d\,n$ erhalten:

$$d\,n = d\,n_x\,d\,n_y\,d\,n_z = \frac{8\,X Y Z}{c^3}\,d\,\nu_x\,d\,\nu_y\,d\,\nu_z = \frac{8V}{c^3}\,d\,\nu_x\,d\,\nu_y\,d\,\nu_z,$$

wo V das Volumen des Prisma ist. In einem passend gewählten Raum kann das Element $d\,\nu_x\,d\,\nu_y\,d\,\nu_z$ durch das Volumen einer Kugelschale zwischen den Radien ν und $(\nu + d\,\nu)$, das ist durch $4\,\pi\,\nu^2\,d\,\nu$, ersetzt werden; das Resultat ist, da acht Oktanten betrachtet werden, durch acht zu dividieren. Es wird:

$$d\,n'_{\nu,\,d\,\nu} = \frac{4\,\pi\,V}{c^3}\,\nu^2\,d\,\nu$$

die Anzahl aller Schwingungen sein, deren Schwingungszahlen zwischen ν und $(\nu + d\nu)$ liegen. Diese Anzahl ist noch mit zwei zu multiplizieren, um die Zahl der polarisierten Schwingungen zu erhalten, so daß:

$$dn = 2\,dn' = \frac{8\pi V}{c^3}\nu^2 d\nu \quad \ldots\ldots\ldots \quad (123)$$

dn gibt die Anzahl der einfachen Schwingungen, die senkrecht zum Strahl dem Schwingungsintervall ν bis $(\nu + d\nu)$ entsprechen[1].

Multiplizieren wir diese (durch V zuvor dividierte) Anzahl mit der mittleren Energie $\bar{\varepsilon}$ [Gl. (122)] und integrieren von $\nu = 0$ bis $\nu = \infty$, so müssen wir die gesamte, als Strahlung auftretende Energie für die Volumeneinheit = Strahlungsdichte u erhalten. Es ist:

$$u = \int_0^\infty \bar{\varepsilon} \cdot \frac{dn}{V} = \frac{8\pi h}{c^3}\int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (124)$$

Wir setzen $\frac{h\nu}{kT} = z$ und machen Gebrauch von der Formel:

$$\frac{1}{e^z - 1} = e^{-z}\frac{1}{1 - e^{-z}} = e^{-z}[1 + e^{-z} + e^{-2z} + \cdots],$$

welche Reihe sicher konvergent ist.

Wie man ferner durch wiederholtes, teilweises Integrieren findet, ist:

$$\int_0^\infty e^{-n\gamma x} \cdot x^3 dx = \frac{6}{(n\gamma)^4}.$$

Ist $\gamma = \frac{h}{kT}$, so erhält man:

$$u = \frac{48\pi h}{c^3}\left(\frac{kT}{h}\right)^4 \cdot \alpha \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (125)$$

worin

$$\alpha = 1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \cdots = 1{,}0823 = \frac{1}{6}\frac{\pi^4}{15}$$

wird[2]. Es resultiert: $\underbrace{u = b \cdot T^4}$ $\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$ (126)

das ist Stefans Gesetz für die Strahlungsenergie, das durch Boltzmann aus den Sätzen der Thermodynamik abgeleitet und

[1]) Vgl. Wereide, S. 142, Gl. (88).

[2]) Debye, Ann. **33**, 1910.

durch viele Versuche glänzend bestätigt wurde. So fanden z. B. Lummer und Pringsheim [1]):

beobachtetes $T =$	373,1	492,5	723,0	745	810
berechnetes $T =$	374,6	492,0	724,3	749	806,5
beobachtetes $T =$	868	1378	1470	1497	1535
berechnetes $T =$	867,1	1379	1468	1488	1531

Die Berechnung erfolgte (per cm^2) mit $b = 1{,}28 \times 10^{-12}$ gcal/cm^2 sec, so daß z. B. die in der Sekunde zwischen 0 und 100° C von der schwarzen Hohlraumstrahlung von 1 cm^2 kommende Wärme $Q = 1{,}28 \times 10^{-12} [373^4 - 273^4] = 0{,}018$ gcal wird.

Strahlungs-Emission und -Absorption besteht in dem Energieaustausch zwischen der Materie und den Oszillatoren im Äther (Vakuum), welche eben periodisch die Energie in Quanten $h\nu$ abgeben. Oder: Strahlende Energie von der Schwingungszahl ν kann von den ponderablen Körpern nur in Quanten von der Größe $h\nu$ aufgenommen oder ausgestrahlt werden [2]).

34. Kap. Spezifische Wärme fester, einatomiger Körper.

In analoger Weise vorgehend, wollen wir für feste, einatomige Körper die spezifische Wärme bestimmen [Einstein, Debye, Born und Karmann, Thirring, Flamm [3])]. In einem solchen treten neben den Longitudinalwellen (Fortpflanzungsgeschwindigkeit v_1) noch Transversalwellen (nun v_0) auf. Die Zahl der Eigenschwingungen [zwischen ν und $(\nu + \delta\nu)$] für die letzteren wird für die Volumeneinheit nach dem Obigen durch $\frac{8\pi}{v_0^3}\nu^2 d\nu$ dargestellt, während die Anzahl für die Longitudinalschwingungen nur die Hälfte beträgt. Die Gesamtzahl dZ ist somit:

$$dZ = 4\pi \left[\frac{2}{v_0^3} + \frac{1}{v_1^3}\right] \cdot \nu^2 d\nu.$$

Diesen Ausdruck für die Zahl dZ der Eigenschwingungen einer isotropen Kugel entwickelte Debye aus den Sätzen der

---

[1]) Müller, Lehrbuch der Physik III., S. 637. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1907.

[2]) Debye, l. c.

[3]) Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789, 1912; Born und Karmann, Phys. Zeitschr. **13**, 297, 1912; **14**, 15, 1913; Thirring, ebenda **15**, 127 u. 180, 1914; L. Flamm, ebenda **19**, 116—128, 1918.

Elastizitätstheorie. (Es genügte die Betrachtung einer Kugel, da die innere Energie von der äußeren Gestalt des Körpers unabhängig sein muß.) Ist N_0 die Zahl der Atome für die Volumeneinheit, so kann die Zahl der Eigenschwingungen nicht größer sein als $3\,N_0$, das ist als die Zahl der Freiheitsgrade. Bei einer gewissen oberen Grenze von ν — sie werde ν_m genannt — müssen diese Schwingungen aufhören, so daß:

$$3\,N_0 = 4\,\pi \int\limits_0^{\nu_m} \left[\frac{2}{v_0^3} + \frac{1}{v_1^3}\right] \nu^2\, d\,\nu \quad \ldots \ldots \quad (127)$$

wäre. Für die Energiedichte, S. 94, wird:

$$\frac{\varepsilon}{V} = 4\,\pi\,h \int\limits_0^{r_m} \left[\frac{2}{v_0^3} + \frac{1}{v_1^3}\right] \frac{\nu^3\, d\,\nu}{e^{\frac{h\,\nu}{k\,T}} - 1}$$

oder, wenn für den Integrand ein Mittelwert genommen wird,

$$\frac{\varepsilon}{V} = 4\,\pi\,h \left[\overline{\left(\frac{2}{v_0^3} + \frac{1}{v_1^3}\right)}\right] \int\limits_0^{\infty} \frac{\nu^3\, d\,\nu}{e^{\frac{h\,\nu}{k\,T}} - 1}.$$

Hier ist die Integration von $\nu = 0$ bis $\nu = \infty$ ausgedehnt, da für kleine T — und dies ist der wichtigste Fall — die e-Potenz im Nenner mit wachsendem ν sehr rasch über alle Grenzen wächst, so daß das Integral von $\nu = \nu_m$ bis $r = \infty$ keinen erheblichen Beitrag liefert. Da nach Debye[1]):

$$\int\limits_0^{\infty} \frac{x^3\, d\,x}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15},$$

so gilt für niedrige Temperaturen:

$$\frac{\varepsilon}{V} = \frac{4\,\pi^5}{15} \overline{\left[\frac{2}{v_0^3} + \frac{1}{v_1^3}\right]} \frac{k^4\, T^4}{h^3} \quad \ldots \ldots \quad (128)$$

für höhere Temperaturen, für die

$$\frac{1}{e^{\frac{h\,\nu}{k\,T}} - 1} = \frac{k\,T}{h\,\nu}$$

gesetzt werden kann, wird:

$$\frac{\varepsilon}{V} = 3\,N_0\,k\,T \quad \ldots \ldots \quad (129)$$

also das Dulong-Petitsche Gesetz für die spezifischen Wärmen.

[1]) Debye, l. c., S. 800.

Auch für kleine Temperaturen T stimmen die Debyeschen Formeln mit den Versuchen. [Allgemeiner haben (l. c.) Born und Kárman, sowie Thirring das Problem behandelt.]

35. Kapitel.

Anwendung der Statistik auf chemische Gleichgewichtsfragen.

Vielfach haben wir schon erkannt, daß die Sätze der klassischen Thermodynamik ihrer Natur nach statistisch sind. Einen weiteren Beleg hierfür bieten die Untersuchungen von O. Stern[1]), H. Tetrode[2]) und K. Herzfeld[3]), in denen die statistische Methode auf die Sublimation, Dissoziation und Polymorphie angewendet wird. Wir wollen vorderhand die Sublimation fester Körper betrachten und den Dampf als ideales Gas ansehen[4]). Der feste Körper bestehe aus Molekülen, die um ihre Gleichgewichtslagen einfache Schwingungen ausführen. Da zwischen beiden Stoffen chemisches Gleichgewicht herrschen soll, so muß die freie Energie für beide Stoffe denselben Wert annehmen. Aus der oft erwähnten Beziehung:

$$1 = \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{kT}} \, . \, d\lambda$$

folgt, falls N die Zahl der Moleküle des betrachteten Stoffes ist, daß:

$$\frac{1}{N} e^{-\frac{\psi}{kT}} = \frac{1}{N} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \, . \, d\lambda = \Phi_N \quad \ldots \ldots \quad (130)$$

ist. Die Größe Φ_N — von Herzfeld das mittlere Phasenvolumen genannt — muß demnach für das Gas wie für den festen Körper den gleichen Wert besitzen.

Es sei nun U_0 die kleinste Energie, die ein Molekül, wenn es noch zu dem System gehören soll, annehmen kann. Ferner sei E_v die darüber hinausgehende potentielle Energie und E_J die entsprechende kinetische Energie, so daß: $E = U_0 + E_v + E_J$ ist. Werden die Koordinaten durch die lateinischen,

---

1) O. Stern, Phys. Zeitschr. **14**, 639 (1913).
2) H. Tetrode, Amsterd. Proc. **17**, 1067 (1915).
3) Karl F. Herzfeld, Phys. Zeitschr. **22**, 186 (1921).
4) Statt der früheren Gesamtheit von Gasen haben wir nun eine Gesamtheit von Einzelmolekülen.

die Impulse durch die griechischen Buchstaben dargestellt, so daß $d\lambda = dx\,dy\,dz \ldots d\xi\,d\eta\,d\zeta \ldots$ wird, so geht (130) über in:

$$\Phi_N = \frac{1}{N} \cdot e^{-\frac{\psi}{kT}} = e^{-\frac{U_0}{kT}} \cdot \int \ldots \int \frac{1}{N}\, e^{-\frac{E_v}{kT}} dx\,dy \ldots \int \ldots \int e^{-\frac{E_J}{kT}} d\xi\,d\eta$$

$$= \left(\frac{1}{N} V_n\right) . J . e^{-\frac{U_0}{kT}} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (131)$$

oder

$$\Phi_N = \overline{V}_N . J . e^{-\frac{U_0}{kT}} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (132)$$

Das sich auf die Impulse beziehende Integral:

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int e^{-\frac{E_J}{kT}} d\xi\,d\eta \ldots$$

zerfällt bei s Freiheitsgraden, wenn für E_J der Wert:

$$E_J = \frac{1}{2m} [\xi^2 + \eta^2 + \cdots]$$

gesetzt wird, in s gleiche Faktoren:

$$J_s = e^{-\frac{\xi^2}{2mkT}} d\xi,$$

das heißt, es wird:

$$J = (J_s)^s = \left[\sqrt{2\pi m k T}\right]^s \quad \ldots \ldots \ldots (133)$$

(nach Anhang 5). Aus (132) folgt:

$$\log \Phi_N = -\frac{\psi}{kT} - \log N = \log \overline{V}_N + \log J - \frac{U_0}{kT} \quad . (134)$$

Anderseits ist die gesamte Energie (S. 59) durch ψ und T ausdrückbar, indem:

$$E = E_v + E_J + U_0 = \psi + kT . S = \psi - T \frac{\partial \psi}{\partial T}$$

$$= -kT^2 \frac{\partial \left[\frac{\psi}{kT}\right]}{\partial T}$$

ist. In diese Beziehung setzen wir für $\left(-\frac{\psi}{kT}\right)$ den Wert aus (134) und finden:

$$E = E_v + E_J + U_0 = + \left[kT^2 \frac{\partial \log \overline{V}_N}{\partial T}\right]$$

$$+ \left[kT^2 \frac{\partial \log J}{\partial T}\right] + U_0 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (135)$$

woraus man die Zerlegung der ganzen Energie E in drei verschiedene Posten erkennt.

Die Differentiation des E [in (135)] nach T liefert die spezifische Wärme, die als Summe von zwei Posten — von $\overline{V}_n$ und J herrührend — erscheint.

I. Für ideale Gase ist

$$\overline{V}_N = \frac{1}{N} \iiint dx\,dy\,dz = \frac{1}{N} V \quad \ldots \ldots (136)$$

von T unabhängig, so daß die entsprechende Energie E_v und die spezifische Wärme γ verschwinden.

Wachsen aber $\overline{V}_N$ und γ mit T, so heißt dies, daß das Molekül mit steigender Temperatur in Gebiete mit höherer potentieller Energie eintritt. So ist z. B. (S. 38) bei nicht idealen Gasen das Potential für zwei Atome, die mit gewissen Kräften aufeinander wirken, auch von der Temperatur abhängig.

II. Für einen festen Körper gelte die Annahme, daß jedes Molekül, welches sich in der Distanz r von seiner Gleichgewichtslage befindet, zu dieser mit einer Kraft $= -m[2\pi\nu]^2 . r$, wo ν die Schwingungszahl vorstellt, hingezogen werde und so einfache Schwingungen ausführe. Dann ist die potentielle Energie $+ \frac{1}{2} m . 4\pi^2\nu^2 r^2$ und demnach das mittlere Schwingungsvolumen eines Moleküls im festen Körper:

$$\overline{V}_{\mathfrak{F}} = \int_0^\infty e^{-\frac{m . 4\pi^2\nu^2}{2kT} r^2} . 4\pi r^2 dr$$

oder da (Anhang 5) wegen:

$$\int_0^\infty e^{-\lambda x^2} . x^2 . dx = \frac{1}{4} \frac{\pi^{1/2}}{\lambda^{3/2}}$$

ist, wird:

$$\overline{V}_{\mathfrak{F}} = \left[\frac{kT}{2\pi m \nu^2}\right]^{3/2} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (137)$$

und die entsprechende spezifische Wärme pro Molekül $= \frac{3}{2} k$.

Die kinetische Energie J hat den gleichen Wert J wie (133). Ist $\overline{V}_{\mathfrak{F}}$ das Volumen, $N_{\mathfrak{F}}$ die Anzahl der Moleküle des festen Körpers, so wird

$$N_{\mathfrak{F}} . \overline{V}_{\mathfrak{F}} . J = N_{\mathfrak{F}} \left[\frac{kT}{2\pi m \nu}\right]^{3/2} \cdot [2\pi m k T]^3 = N_{\mathfrak{F}} . \left[\frac{kT}{\nu}\right]^3 (138)$$

bleiben, also:

$$\frac{V_g . J}{N_g} \cdot e^{-\frac{U_0}{kT}} = \frac{N_{\mathfrak{F}} . \overline{V}_{\mathfrak{F}} . J}{N_{\mathfrak{F}}} = \overline{V}_{\mathfrak{F}} . J$$

oder

$$\frac{N_g}{V_g} = \frac{1}{\overline{V}_{\mathfrak{F}}} \cdot e^{-\frac{U_0}{kT}} = \nu^3 \left(\frac{2\pi m}{kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{U_0}{kT}} = \frac{p}{kT} \cdot \cdot \ (139)$$

wobei p den Gasdruck vorstellt und U_0 die Verdampfungswärme ist.

(Es ist die Boltzmannsche Konstante: $k = \frac{R}{N} = 1{,}37 . 10^{-10}$.)

Ist $M = Nm$ die Masse des Grammatoms, so wird (139):

$$p = \frac{(2\pi M)^{3/2} . \nu^3}{N\sqrt{RT}} \, e^{-\frac{U_0'}{RT}} \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (139)$$

falls $U_0' = N U_0$ und $kN = R$ ist. Somit ist

$$\log p = -\frac{U_0'}{RT} - {}^1/_2 \log T + \log \frac{(2\pi M)^{3/2} \nu^3}{N R^{1/2}} \cdot \cdot \ (139')$$

Diese Beziehung für den Dampfdruck einatomiger Stoffe steht in voller Übereinstimmung mit dem Gesetze von Clausius-Clapeyron, sobald der Dampf als ideales Gas aufgefaßt wird.

Denn nach diesem Gesetze müßte dann, wenn alles auf ein Mol bezogen wird, wegen:

$$p = \frac{1}{V_g} \cdot kT = \frac{RT}{V_g}$$

die Verdampfungswärme λ pro Mol beim Sättigungsdruck:

$$\lambda = T . V . \frac{dp}{dT}$$

sein, woraus nach Division durch p:

$$\frac{d \log p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (141)$$

folgt; dabei ist λ eine Funktion von T. Es liefert der erste Hauptsatz die Beziehung:

$$\lambda = \lambda_0 + \int C_p \, dT - \int C_{\mathfrak{F}} \, dT \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (142)$$

wobei λ_0 die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt, $C_{\mathfrak{F}}$ die spezifische Wärme der kondensierten, C_p die der gasförmigen

Phase bei konstantem Druck bedeutet. Für das einatomige Gas wird $C_p = {}^5/_2 R$ und gibt (141) integriert:

$$log\,p = -\frac{\lambda_0}{R\,T} + {}^5/_2\,log\,T - \int_0^T \frac{\int_0^T C_{\mathfrak{F}}\,d\,T}{R\,T^2}\,d\,T + C \qquad (143)$$

dabei ist C die Konstante der Integration, die sogenannte

36. Kap. Chemische Konstante.

Die Gleichung (143) zeigt schon eine große Ähnlichkeit mit (140). Es ist Otto Stern[1]) gelungen, (143) so umzugestalten, daß durch richtige Wahl für C die volle Übereinstimmung auch zahlenmäßig hergestellt wurde.

Stern setzt:

$$\int_0^T C_{\mathfrak{F}}\,d\,T = E_{\mathfrak{F}}$$

und weist darauf hin, daß (nach Einstein, Debye u. a. vgl. Kap. 34) die Energie $E_{\mathfrak{F}}$ eines Mols von einem einatomigen festen Stoffe gegeben ist durch:

$$E_{\mathfrak{F}} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad \ldots\ldots\ldots\ (144)$$

wobei, wenn der feste Stoff aus N Atomen besteht, die $3\,N$ Eigenschwingungen die Frequenzen ν_s $(s = 1 \ldots 3\,N)$ aufweisen.

Wir multiplizieren $E_{\mathfrak{F}}$ in (144) mit $\frac{d\,T}{R\,T^2}$, integrieren von $T = 0$ bis T und bilden die Summe, die sich nicht auf die T, sondern auf die ν bezieht, nachher. Es wird für $x = \frac{h\nu}{k\,T}$ und einer Reihe für e^x:

$$J = \int_0^T \frac{E_{\mathfrak{F}}}{R\,T^2}\,d\,T = \sum_{i=1}^{3N} \int_0^T \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\,\frac{d\,T}{R\,T^2} = -\sum_1^{3N} \frac{1}{e^x - 1}\,\frac{d\,x}{N},$$

oder, weil

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{x(1 + {}^1/_2\,x)} = \frac{1}{x}\,[1 - {}^1/_2\,x]$$

[1]) O. Stern, Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 66.

gesetzt werden kann:

$$J = -\sum_{s}^{3N} \frac{1}{N} \left[\frac{dx}{x} - {}^1/_2\, dx\right] = -\sum \frac{1}{N}\,[\log x - {}^1/_2\, x].$$

Indem man für x jetzt wieder $\frac{h\nu}{kT}$ setzt, ergibt sich

$$J = -\sum_{\nu=1}^{\nu=3N} \frac{1}{N} \log \frac{h\nu}{kT} + {}^1/_2 \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{h\nu}{NkT}$$

oder

$$J = -3 \log \frac{h}{kT} - \frac{1}{N} \log (\Pi\nu) + \frac{\Sigma\, {}^1/_2\, h\nu}{RT},$$

wo $\Pi\nu = \nu_1 . \nu_2 \nu_3 \ldots \nu_{3N}$ ist. Stellt $\overline{\nu}$ das geometrische Mittel aller Schwingungszahlen dar, so daß $\log \frac{\Pi\nu}{N} = \log \overline{\nu}^3$ ist, so wird:

$$J = \frac{1}{RT}\, \Sigma\, {}^1/_2\, h\nu - 3 \log \frac{h}{kT} - \log \overline{\nu}^3$$

und demnach zufolge:

$$\log p = -\frac{\lambda}{RT} + {}^5/_2 \log T - J + C$$

$$= \frac{\lambda_0 + {}^1/_2\, \Sigma\, h\nu}{RT} - {}^1/_2 \log T + 3 \log \frac{h}{k} + \log \overline{\nu}^3 \quad (145)$$

während die molekulare Theorie ergab:

$$\log p' = -\frac{\lambda_0'}{RT} - {}^1/_2 \log T + \log \frac{(2\pi M)^{3/2}\, \nu^3}{N^{3/2}\, k^{1/2}}.$$

Die Vergleichung ergibt, wenn $\overline{\nu}$ und ν identifiziert werden:

$$\text{I.} \quad \lambda_0' = \lambda_0 + {}^1/_2\, \Sigma\, h\nu,$$

$$\text{II.} \quad C = \log \frac{(2\pi m)^{3/2}\, k^{5/2}}{h^3}.$$

In die Gleichung II, die wir in der Form:

$$C = \log \frac{(2\pi)^{3/2}\, k^{5/2}}{h^3} + {}^3/_2 \log m$$

schreiben, setzen wir für h und k die bekannten Werte und erhalten: $C = 10{,}17 + 1{,}5 \log m$ im absoluten Maßsystem. Um hiermit Nernsts experimentell erhaltene Angaben vergleichen zu können, wo der Druck in Atmosphären angegeben ist und statt der natürlichen die Briggschen Logarithmen gebraucht werden, ist eine Umrechnung nötig. Sie ergibt $C' = 1{,}608 + 1{,}5 \log m$

$= C_0 + 1{,}5 \log m$, wo $C_0 = \mathbf{1{,}608}$ eine universelle Konstante und m das Molekulargewicht vorstellt. Die von O. Stern gegebene Tabelle zeigt die gute Übereinstimmung.

	C'	m	C_0
H_2	— 1,23	2,016	— 1,69
A	+ 0,25	39,88	— 1,65
Hg	+ 1,83	200,6	— 1,62

Schaefer[1]) führt noch zwei Daten (Zn und Cd — von Heidhausen herrührend) an, die beide für C_0 den Wert — 1,61 ergeben.

Anhang I.

Die Hamiltonschen Gleichungen.

Wir schreiben das D'Alembertsche Prinzip für ein Punktsystem in der Form

$$\sum m[\ddot{x}\,\delta x + \cdots] = \sum (X\,\delta x + \cdots) \quad \text{. . . . . (146)}$$

wobei m die Masse eines Punktes, δx, δy, δz seine virtuellen — (t *constans*) — Verschiebungen und X, Y, Z die Komponenten der Kräfte vorstellen. Der Ausdruck Gleichung (146) gibt umgestaltet:

$$\left.\begin{aligned}\sum m(\ddot{x}\,\delta x + \cdots) = \frac{d}{dt}\Big[\sum m(\dot{x}\,\delta x + \cdots)\Big] - \sum m\left(\dot{x}\,\frac{d\,\delta x}{dt} + \cdots\right)\\ = \sum (X\,\delta x + \cdots)\end{aligned}\right\} \quad (147)$$

Durch Einführung genereller Koordinaten: $q_1 \ldots q_n$, die mit den x, y, z durch (holonome oder nichtholonome) Beziehungen verbunden sind, geht Gleichung (147), weil

$$\delta x = \sum_{h=1}^{n} \frac{\partial x}{\partial q_h}\,\delta q_h = \sum_{h=1}^{n} \frac{\partial \dot{x}}{\partial \dot{q}_h}\,\delta q_h \quad \text{. . . . . (148)}$$

ist und demnach:

$$\frac{d\,\delta x}{dt} = \sum_{h=1}^{n} \frac{\partial \dot{x}}{\partial \dot{q}_h}\,\frac{d\,\delta q_h}{dt} + \sum_{h=1}^{n} \delta q_h \cdot \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \dot{x}}{\partial \dot{q}_h}\right) \quad \text{. . . (149)}$$

wird, über in

$$\left.\begin{aligned}\sum_{h=1}^{n}\left[\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_h}\,\delta q_h\right)\right] - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_h}\,\frac{d\,\delta q_h}{dt} - \sum_r m_r\left\{\dot{x}_r\,\delta q\,\frac{d}{dt}\,\frac{\partial \dot{x}_r}{\partial \dot{q}_h} + \cdots\right\}\\ = \sum_{h=1}^{n} Q_h\,\delta q_h\end{aligned}\right\} \quad (150)$$

---

[1]) Schaefer, l. c., S. 545.

wobei $L = \frac{1}{2}\sum_r m_r[\dot{x}_r^2 + \cdots]$ die in den q und $\dot{q}$ ausgedrückte kinetische Energie ist und $Q_h . \delta q_h$ die elementare Arbeit vorstellt, so daß die Kraft $Q_h = \sum_r \left(X \frac{\partial x}{\partial q_h} + \cdots\right)$ wird; die Summation betreffs r geht über alle Punkte m_r, die über h von $h = 1$ bis $h = n$. Gleichung (150) zerfällt, da die δq_h voneinander unabhängig sind, in n Gleichungen: führt man darin durch die Definition $p_h = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_h}$ die Momente p_h ein, so erhält man die Gleichung von Ferrer[1]) in der Form:

$$Q_h = \frac{d p_h}{d t} - \sum_r m_r \left\{\dot{x}_r \frac{d}{d t} \frac{\partial \dot{x}_r}{\partial \dot{q}_h} + \cdots\right\} \quad \ldots \ldots (151)$$

Für holonome Systeme ist

$$\frac{\partial \dot{x}_r}{\partial \dot{q}_h} = \frac{\partial x_r}{\partial q_h} \quad \text{und} \quad \frac{d}{d t}\left(\frac{\partial x}{\partial q_h}\right) = \frac{\partial \dot{x}_r}{\partial q_h}$$

zu setzen, so daß schließlich die Gleichung von Lagrange

$$Q_h = \frac{d p_h}{d t} - \frac{\partial L}{\partial q_h} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (152)$$

resultiert ($h = 1, \ldots n$). Wir wollen, um hieraus zu den Hamiltonschen Gleichungen zu gelangen, annehmen, daß die Kräfte ein Potential Φ hätten, so daß also:

$$-d\Phi = \sum_{h=1}^{n} Q_h \delta q_h \quad \text{oder:} \quad Q_h = -\frac{\partial \Phi}{\partial q_h}$$

ist. Wir führen ferner das sogenannte kinetische Potential $T = L - \Phi$ ein und schreiben nun Lagranges Gleichung, da Φ unabhängig von den $\dot{q}_h$ ist, in der Form:

$$\frac{d p_h}{d t} = \frac{\partial T}{\partial q_h} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (153)$$

wozu

$$p_h = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_h} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (154)$$

gehört. Weil T in den $\dot{q}$ von der zweiten Ordnung ist, muß nach Gleichung (154) das Moment p_h in linearer Weise von den $\dot{q}$ abhängen. Demnach sind die $\dot{q}_h$ — umgekehrt — lineare Funktionen der p_h und können auch von den q_i und explizit der Zeit

[1]) Wassmuth, Studien über Jourdains Prinzip. Wien. Ber. **128**, 365, 1919.

abhängen. Es läßt sich demnach T als Funktion der $(q_1 \dots q_n, \dot{q}_1 \dots \dot{q}_n)$ oder auch der $(q_1 \dots q_n\, p_1 \dots p_n\, t)$ darstellen. Bei einer virtuellen Verschiebung ($t = const$) wird nach Gleichung (153) und (154):

$$\delta T = \sum_{h=1}^{n} \left(\frac{\partial T}{\partial q_h} \delta q_h + \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_h} \partial \dot{q}_h \right) = \sum_{h=1}^{n} (\dot{p}_h \delta q_h + p_h \delta \dot{q}_h)$$

$$= \delta \sum_{h=1}^{n} p_h \dot{q}_h + \sum_{h=1}^{n} [\dot{p}_h \delta q_h - \dot{q}_h \delta p_h],$$

oder

$$\delta \left[T - \sum_{1}^{n} p_h \dot{q}_h \right] = \sum_{1}^{n} [\dot{p}_h \delta q_h - \dot{q}_h \delta p_h] \quad \dots . \quad (155)$$

Nun sei: $\sum\limits_{1} (p_h \dot{q}_h - T) = H$ gesetzt und H als Funktion der $q_1 \dots q_n\, p_1 \dots p_n$ und t (explizite) aufgefaßt, so ist für eine virtuelle Verrückung

$$\delta H = \sum_{1}^{n} \left[\frac{\partial H}{\partial q_h} \delta q_h + \frac{\partial H}{\partial p_h} \delta p_h \right]$$

und der Vergleich mit Gleichung (155) liefert:

$$\dot{q}_h = \frac{\partial H}{\partial p_h} \quad \text{und} \quad \dot{p}_h = -\frac{\partial H}{\partial q_h} \quad \dots \dots \quad (156)$$

das sind die Hamiltonschen kanonischen Gleichungen.

Enthalten die Bedingungsgleichungen, welche die q mit den x, y, z verbinden, die Zeit t explizite nicht, so wird L eine quadratische Form der $\dot{q}$ und

$$\sum_{h=1}^{n} p_h \dot{q}_h = \sum_{1}^{n} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_h} \cdot \dot{q}_h = 2L \quad \dots \dots . \quad (157)$$

Daher ist jetzt:

$$H = \sum_{h} p_h \dot{q}_h - T = 2L - (L - \Phi) = L + \Phi = E,$$

der gesamten Energie gleich. Es wird dann spezieller:

$$\dot{q}_h = \frac{\partial E}{\partial p_h} \quad \text{und} \quad \dot{p}_h = -\frac{\partial E}{\partial q_h} \quad \dots \dots . \quad (158)$$

Immer aber folgt für den allgemeinen Fall nach Gleichung (156):

$$\frac{d \dot{q}_h}{d q_h} + \frac{d \dot{p}_h}{d p_h} = 0, \quad \dots \dots \dots \quad (159)$$

d. i. die Beziehung, die beim Liouvilleschen Satze (Kap. 4) eine so große Rolle spielt.

Anhang II.

Transformation bestimmter Integrale.

Aufgabe: Es sollen in das Integral

$$J = \iint dx \, . \, dy \quad \text{oder gleich} \quad \int dx \int_{y_0}^{y} dy,$$

welches Integral eine gewisse, von zwei krummen Linien und zwei den Ordinatenachsen Parallelen begrenzte Fläche vorstellt, statt der rechtwinkeligen Koordinaten x, y mit Hilfe der Transformationsgleichungen

$$x = r \cos \varphi, \quad y = r \sin \varphi$$

die Polarkoordinaten r und φ eingeführt werden.

Bei der Integration nach y ist zuerst das x konstant zu halten, somit wird

$$dx = 0 = \frac{\partial x}{\partial r} dr + \frac{\partial x}{\partial \varphi} d\varphi$$

und

$$dy = \frac{\partial y}{\partial r} dr + \frac{\partial y}{\partial \varphi} d\varphi.$$

Nennt man

$$R = \pm \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \end{vmatrix},$$

so wird, falls des Ausdruck für $d\varphi$ aus der ersten Gleichung genommen wird, das dy nach der zweiten Gleichung

$$dy = dr \cdot \left[\frac{\partial y}{\partial r} - \frac{\partial y}{\partial \varphi} \cdot \frac{\frac{\partial x}{\partial r}}{\frac{\partial x}{\partial \varphi}} \right] = - \frac{R\, dr}{\frac{\partial x}{\partial \varphi}}.$$

Wir nehmen für R das negative Zeichen, weil $R\,dr$ positiv sein muß. Schließlich wird für konstantes y und r die Größe

$$dx = \frac{\partial x}{\partial \varphi} \cdot d\varphi \quad \text{und} \quad dx\,dy = R\,dr\,d\varphi.$$

In analoger Weise gehen wir vor, wenn in dem dreifachen Integral

$$J = \iiint dx \, . \, dy \, . \, dz$$

statt der xyz andere Variablen abc eingeführt werden sollen.

Es wird sich zeigen, daß

$$\underline{J = \iiint dx\,dy\,dz = \iiint D\,da\,db\,dc}$$

ist, worin D die Funktionaldeterminante

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial a} & \frac{\partial x}{\partial b} & \frac{\partial x}{\partial c} \\ \frac{\partial y}{\partial a} & \frac{\partial y}{\partial b} & \frac{\partial y}{\partial c} \\ \frac{\partial z}{\partial a} & \frac{\partial z}{\partial b} & \frac{\partial z}{\partial c} \end{vmatrix}$$

bedeutet. Bilden wir uns nämlich dx bei konstantem y und z, so gelten die drei Gleichungen:

$$dx = \frac{\partial x}{\partial a} \cdot da + \frac{\partial x}{\partial b}\ db + \frac{\partial x}{\partial c} \cdot dc,$$

$$0 = \frac{\partial y}{\partial a}\ da + \frac{\partial y}{\partial b} \cdot db + \frac{\partial y}{\partial c} \cdot dc,$$

$$0 = \frac{\partial z}{c\,a}\ da + \frac{\partial z}{\partial b}\ db + \frac{\partial z}{\partial c} \cdot dc.$$

Bezeichnet man die Unterdeterminante von $\frac{\partial x}{\partial a}$ in D mit D', so wird

$$\underline{da = \frac{D'}{D}\,dx} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Nun denke man sich die Integration nach x bzw. nach a durchgeführt, so daß nur mehr y und z bzw. b und c als Variable auftreten; dann gelten die Gleichungen:

$$dy = \frac{\partial y}{\partial b}\,db + \frac{\partial y}{\partial c}\,dc,$$

$$0 = \frac{\partial z}{\partial b}\,db + \frac{\partial z}{\partial c}\,dc.$$

Hieraus folgt:

$$\underline{db = \frac{\frac{\partial z}{\partial c}}{D'}\,dy} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

und schließlich wird

$$dz = \frac{\partial z}{\partial c} \cdot dc$$

und daraus

$$dc = \frac{1}{\frac{\partial z}{\partial c}} \cdot dz \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Demnach wird

$$da\,.\,db\,.\,dc = \frac{D'}{D} \cdot \frac{\frac{\partial z}{\partial c}}{D'} \cdot \frac{1}{\frac{\partial z}{\partial c}}\, dx\,.\,dy\,.\,dz = \frac{1}{D}\, dx\,.\,dy\,.\,dz,$$

d. i.

$$\underline{\underline{dx\,dy\,dz = D\,.\,da\,.\,db\,.\,dc.}}$$

Der Übergang auf n Variable liegt klar zutage.

Anhang III.

Das Dirichletsche Theorem und seine Verallgemeinerung durch Liouville[1]).

Wir wollen zuerst den Hilfssatz beweisen:

$$\int_0^1 v^{a-1}\,.\,(1-v)^{b-1}\,dv = \frac{\Gamma(a)\,\Gamma(b)}{\Gamma(a+b)}.$$

Es ist bekanntlich:

$$\Gamma(a) = \int_0^\infty e^{-x}\,x^{a-1}\,dx$$

und ebenso

$$\Gamma(b) = \int_0^\infty e^{-y}\,y^{b-1}\,dy,$$

somit:

$$\Gamma(a)\,\Gamma(b) = \int_0^\infty\!\!\int_0^\infty e^{-x}\,x^{a-1}\,e^{-y}\,y^{b-1}\,dx\,dy.$$

In dieses Integral führen wir die neuen Variablen u und v mit Hilfe der Transformationsformeln

$$x = uv$$

und

$$y = u(1-v)$$

[1]) Wesentlich nach G. F. Meyer, bestimmte Integrale, 1871, S. 586—588 und S. 571.

ein. Dann folgt aus

$$y = \frac{x}{v}(1-v),$$

daß für $y = 0$, $v = 1$ und für $y = \infty$, $v = 0$ wird; ebenso sieht man, daß den Grenzen $x = 0$ und $x = \infty$ die Grenzen $u = 0$ und $u = \infty$ entsprechen. Die Funktionaldeterminante wird

$$\frac{\partial x}{\partial u} \cdot \frac{\partial y}{\partial v} - \frac{\partial x}{\partial v} \cdot \frac{\partial y}{\partial u} = -vu - u(1-v) = -u,$$

so daß nun

$$\Gamma(a)\,\Gamma(b) = \int_0^\infty\!\!\int_0^1 e^{-u}\,u^{a+b-1}\,v^{a-1}(1-v)^{b-1}\,du\,dv$$

$$= \Gamma(a+b)\left[\int_0^1 v^{a-1}(1-v)^{b-1}\,dv\right]$$

ist, womit der obige Hilfssatz bewiesen ist.

Wir betrachten nun das Integral:

$$W_2 = \iint f(x+y)\,x^{k-1}\,y^{l-1}\,dx\,dy,$$

in welchem die beiden stets positiven Unabhängigen x und y der Ungleichung $x + y < h$ genügen sollen, wo h eine positive Konstante ist, so daß also

$$W_2 = \int_0^h x^{k-1}\,dx \int_0^{h-x} f(x+y)\,y^{l-1}\,dy$$

ist; hierin führen wir wieder, wie oben, durch die Transformationen $x = uv$, $y = u(1-v)$ die neuen Variablen u und v ein und erhalten:

$$W_2 = \int_0^h du \int_0^1 u^{k-1}\,v^{k-1}\,f(u)\,u^{l-1}(1-v)^{l-1}\,u\,dv$$

$$= \int_0^h u^{k+l-1} f(u)\,du \int_0^1 v^{k-1}(1-v)^{l-1}\,dv = \frac{\Gamma(k)\,\Gamma(l)}{\Gamma(k+l)} \int_0^h f(u)\,u^{k+l-1}\,du \quad \text{(I)}$$

Ganz analog haben wir vorzugehen, wenn das sich auf drei Variable $x\,y\,z$ beziehende Integral

$$W_3 = \int_0^h x^{k-1}\,dx \int_0^{h-x} y^{l-1}\,dy \int_0^{h-x-y} f(x+y+z)\,z^{m-1}\,dz$$

vorliegt und die Bedingung $x + y + z < h$ erfüllt werden soll.

Nach dem eben durchgenommenen Satze I muß jener Teil des Integrals in W_3, der sich auf die Integration nach y und z allein erstreckt, gleich sein:

$$\frac{\Gamma(l)\,\Gamma(m)}{\Gamma(l+m)}\int\limits_0^{h-x} f(x+u)\,u^{l+m-1}\,du,$$

so daß nun

$$W_3 = \frac{\Gamma(l)\,\Gamma(m)}{\Gamma(l+m)}\int\limits_0^{h} x^{k-1}\,dx \int\limits_0^{h-x} f(x+u)\,u^{l+m-1}\,du$$

wird. Auf dieses Doppelintegral läßt sich aber die obige Formel (I), wie man sofort erkennt, wiederum anwenden. Man findet so:

$$W_3 = \frac{\Gamma(l)\,\Gamma(m)\,\Gamma(k)\,\Gamma(l+m)}{\Gamma(l+m)\,\Gamma(k+l+m)}\int\limits_0^{h} f(\vartheta)\,\vartheta^{k+l+m-1}\,d\vartheta$$

$$= \frac{\Gamma(k)\,\Gamma(l)\,\Gamma(m)}{\Gamma(k+l+m)}\int\limits_0^{h} f(\vartheta)\,\vartheta^{k+l+m-1}\,d\vartheta \quad \ldots\ldots \quad \text{(II)}$$

Man sieht sofort, daß das allgemeine, sich auf n Variable beziehende Integral

$$W_n = \int\ldots\int f(x+y+z\ldots)\,x^{k-1}\,y^{l-1}\,z^{m-1}\ldots dx\,dy\,dz\ldots$$

$$= \frac{\Gamma(k)\,\Gamma(l)\,\Gamma(m)\ldots}{\Gamma(k+l+m+\cdots)}\int\limits_0^{h} f(\vartheta)\,\vartheta^{k+l+m+\cdots-1}\,d\vartheta \quad \ldots\ldots \quad \text{(III)}$$

ist, wenn die Ungleichheit:

$$0 < x+y+z+\cdots < h$$

erfüllt wird. Dies ist die von Liouville gegebene Formel.

Wird in derselben $h = 1$ und $f(\vartheta) = 1$ gesetzt, so erhält man das Theorem von Dirichlet, d. i.:

$$W_n = \int\ldots\int x^{k-1}\,y^{l-1}\,z^{m-1}\ldots dx\,dy\,dz\ldots$$

$$= \frac{\Gamma(k)\,\Gamma(l)\,\Gamma(m)\ldots}{\Gamma(k+l+m+\cdots)}\int\limits_0^{1} \vartheta^{k+l+m+\cdots-1}\,d\vartheta$$

oder

$$W_n = \frac{\Gamma(k)\,\Gamma(l)\,\Gamma(m)\ldots}{\Gamma(k+l+m+\cdots+1)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(IV)}$$

weil bekanntlich
$$n\,\Gamma(n) = \Gamma(n+1)$$
ist. Sowohl in (III) (Liouville) wie in (IV) (Dirichlet) können zur weiteren Verallgemeinerung neue Variable eingeführt werden. Statt $xyz\ldots$ führen wir z. B. in (IV) die neuen positiven Variablen $x'y'z'\ldots$ ein, so daß
$$x = \left(\frac{x'}{\alpha}\right)^p, \quad y = \left(\frac{y'}{\beta}\right)^q, \quad z = \left(\frac{z'}{\gamma}\right)^r, \cdots$$
ist, wo $\alpha, \beta, \gamma, \ldots, p, q, r, \ldots$ ebenfalls positive Größen sind. Es ergibt sich die Beziehung:
$$\frac{p}{\alpha^{ap}} \cdot \frac{q}{\beta^{bq}} \cdot \frac{r}{\gamma^{cr}} \cdots \int \cdots \int x^{ap-1} y^{bq-1} z^{cr-1} \cdots dx\,dy\,dz \cdots$$
$$= \frac{\Gamma(a)\,\Gamma(b)\,\Gamma(c)\ldots}{\Gamma(1+a+b+c+\cdots)}$$
mit der Bedingung, daß
$$\left(\frac{x}{\alpha}\right)^p + \left(\frac{y}{\beta}\right)^q + \left(\frac{z}{\gamma}\right)^r + \cdots < 1$$
ist. Denkt man sich vorerst
$$ap = a', \quad bq = b', \quad cr = c' \ldots$$
gesetzt und nachher die Akzente weggelassen, so folgt, daß
$$\iiint \cdots x^{a-1} y^{b-1} z^{c-1} \ldots dx\,dy\,dz \ldots$$
$$= \frac{\alpha^a \beta^b \gamma^c \ldots}{p\,q\,r \ldots} \; \frac{\Gamma\left(\frac{a}{p}\right)\Gamma\left(\frac{b}{q}\right)\Gamma\left(\frac{c}{r}\right)\cdots}{\Gamma\left(1+\frac{a}{p}+\frac{b}{q}+\frac{c}{r}+\cdots\right)}$$
ist, mit der Bedingung:
$$\left(\frac{x}{\alpha}\right)^p + \left(\frac{y}{\beta}\right)^q + \left(\frac{z}{\gamma}\right)^r + \cdots < 1,$$
wo die $x, y, z \ldots$, die $a, b, c \ldots$, die $p, q, r \ldots$ und die $\alpha, \beta, \gamma \ldots$ positive Größen sind.

Lassen wir die Konstanten $a, b, c \ldots$ ungerade, die Konstanten $p, q, r \ldots$ hingegen gerade ganze Zahlen bedeuten, so kann die Bedingung, daß die Größen $x, y, z \ldots$ nur positiv seien, fallen gelassen werden. Weil dann jede Variable sowohl positiv wie negativ

auftritt, so ist in diesem Falle (dem Theorem von Dirichlet) zu schreiben:

$$\iiint \ldots x^{a-1} y^{b-1} z^{c-1} \ldots dx\,dy\,dz \ldots$$
$$= \frac{2^n \alpha^a \beta^b \gamma^c \ldots}{p\,q\,r \ldots} \frac{\Gamma\left(\frac{a}{p}\right)\Gamma\left(\frac{b}{q}\right)\Gamma\left(\frac{c}{r}\right)\cdots}{\Gamma\left(1+\frac{a}{p}+\frac{b}{q}+\frac{c}{r}+\cdots\right)} \quad \ldots \text{(V)}$$

Man hat:

$$\Gamma\left(1+\frac{n}{2}\right) = \frac{1}{2} n \, \Gamma\left(\frac{n}{2}\right),$$

also z. B.

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \Gamma\left(1+\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi},$$

da

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

ist.

So ist zuerst das Volumen V einer Kugel mit dem Radius $\mathfrak{R}$ im Raume von s Dimensionen:

$$V = \int \ldots \int d\xi_1 \cdots d\xi_s = \frac{\pi^{\frac{s}{2}}}{\Gamma\left(1+\frac{s}{2}\right)} \mathfrak{R}^s \quad \ldots\ldots \text{(VI)}$$

wenn $\xi_1{}^2 + \xi_2{}^2 \ldots + \xi_s^2 < \mathfrak{R}^2$ ist.

Das Volumen V eines Ellipsoides im s-dimensionalen Raume mit den Halbachsen $\alpha, \beta, \gamma, \delta \ldots$ ist

$$V = \alpha \cdot \beta \cdot \gamma \cdot \delta \cdots \frac{\pi^{\frac{s}{2}}}{\Gamma\left(1+\frac{s}{2}\right)} \quad \ldots\ldots\ldots \text{(VII)}$$

welche Formel für $\alpha = \beta = \gamma \cdots = \mathfrak{R}$ mit (VI) zusammenfällt. Sind in (VII) die Halbachsen, wenn auch unter sich verschieden, Funktionen eines Parameters ε, so daß $\alpha = f_1(\varepsilon)$, $\beta = f_2(\varepsilon), \ldots$ wird, so folgt aus (VII) durch logarithmisches Differenzieren nach ε, wenn wir $\frac{f_1'}{f_1} + \frac{f_2'}{f_2} \cdots = F(\varepsilon)$ setzen:

$$dV = V . F(\varepsilon) . d\varepsilon \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(VIII)}$$

Ist ε die Energie, so stellt dV das Volumen der Schale zwischen den Energieflächen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ vor. Nach S. 22 ist dasselbe auch:

$$\int dS\,dn = d\varepsilon \int \frac{dS}{\text{Grad}\ \varepsilon},$$

so daß also das Flächenintegral:

$$\int \frac{d\,S}{\text{Grad}\,\varepsilon} = V.F(\varepsilon) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(IX)}$$

wird.

Anhang IV.

Nachweis, daß

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\,d\,x = \sqrt{\pi}$$

ist. Weil auch

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2}\,d\,y = J$$

ist, so wird

$$J^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)}\,d\,x\,d\,y$$

oder, wenn wir mittels der Substitution $x = r\cos\varphi$, $y = r\sin\varphi$ Polarkoordinaten einführen:

$$J^2 = \int_0^{2\pi} d\,\varphi \int_0^R e^{-r^2}\,r\,d\,r,$$

wo sich die Integration über das ganze Gebiet der xy-Ebene erstreckt. Läßt man R über alle Grenzen wachsen, so wird $J^2 = \pi$ und $J = \sqrt{\pi}$ oder, wie leicht zu sehen,

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2}\,d\,x = \tfrac{1}{2}\sqrt{\pi}.$$

Setzt man hierin $x = y\sqrt{k}$, so gewinnt man die neue Form:

$$\int_0^{\infty} e^{-k\,x^2}\,d\,x = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\,k^{-1/2},$$

woraus durch Differentiation nach k die Integrale

$$\int_0^{\infty} e^{-k\,x^2}\,x^2\,d\,x = \tfrac{1}{4}\sqrt{\pi}\,k^{-3/2},$$

$$\int_0^{\infty} e^{-k\,x^2}\,x^4\,d\,x = \tfrac{3}{8}\sqrt{\pi}\,k^{-5/2},$$

$$\int_0^{\infty} e^{-k\,x^2}\,x^{2\,\lambda}\,d\,x = \frac{1.3.5\ldots(2\,\lambda - 1)}{2^{\lambda+1}}\cdot\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{k^{2\,\lambda+1}}}$$

folgen. Ferner ist ebenso:

$$\int_0^\infty e^{-kz}\,dz = \frac{1}{k}, \quad k > 0.$$

Für $z = y^2$ erhält man:

$$\int_0^\infty e^{-ky^2}\,y\,dy = \frac{1}{2k}$$

und nach $s$maliger Differentiation:

$$\int_0^\infty e^{-ky^2}\,y^{2s+1}\,dy = \frac{1}{2}\,\frac{1.2.3\ldots s}{k^{s+1}}.$$

Schlußbetrachtung.

Überblicken wir das Gebotene, so erkennen wir, wie die Statistik die inneren, stets wechselnden Bewegungvorgänge eines Körpers in Verbindung zu setzen strebt mit den äußeren, messend zu verfolgenden Erscheinungen.

So haben wir aus einfachen Annahmen über die Bewegung der Moleküle für ideale und nicht ideale Gase die verschiedensten Zustandsgleichungen, also den experimentell geprüften Zusammenhang zwischen Druck, Volumen und Temperatur — oder die gleichfalls messend zu verfolgende Beziehung zwischen Entropie, Volumen und Energie — abgeleitet.

Wir erkannten, daß die im Innern am häufigsten auftretende Energie den größten Einfluß auf die äußeren Erscheinungen ausübe.

Um Stefans Gesetz über Wärmestrahlung abzuleiten, bestimmten wir zuerst die Anzahl der einfachen, senkrecht zum Strahle auftretenden Schwingungen, die benachbarten Schwingungszahlen ν und $(\nu + d\nu)$ entsprechen, multiplizierten diese Anzahl mit der jeder einzelnen Schwingung zugehörigen mittleren Energie (nach Planck), integrierten über alle Schwingungszahlen und stießen so auf das experimentell gefundene Gesetz Stefans (Kap. 33).

Der innere Bewegungsvorgang, der mittlere — also auch häufigste — Wert der Energie eines solchen linearen Oszillators liegen klar zutage; ja, der Vergleich gestattete sogar Planck die Bestimmung von $h = 6451.10^{-20}$ erg.sec.